Title: Vorlesungen über Thermodynamik
       Siebente Auflage

Author: Max Planck

Release Date: March 9, 2010 [EBook #31564]

Language: German

Character set encoding: ISO-8859-1

Produced by Andrew D. Hwang, Laura Wisewell and the Online
Distributed Proofreading Team at http://www.pgdp.net. The
original copy of this book was generously made available
for scanning by the Department of Mathematics at the
University of Glasgow.

ANMERKUNGEN ZUR TRANSKRIPTION

Ein Exemplar des Originals wurde dankenswerterweise vom Department of Mathematics der University of Glasgow zum Scannen zur Verfügung gestellt.

Kleinere typographische Korrekturen und Änderungen der Formatierung wurden stillschweigend vorgenommen.

Diese PDF-Datei wurde für die Anzeige auf einem Bildschirm optimiert, kann bei Bedarf aber leicht für den Druck angepasst werden. Anweisungen dazu finden Sie am Anfang des LaTeX-Quelltextes.

VORLESUNGEN

ÜBER

THERMODYNAMIK

VON

DR. MAX PLANCK

PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

SIEBENTE AUFLAGE.

MIT FÜNF FIGUREN IM TEXT.

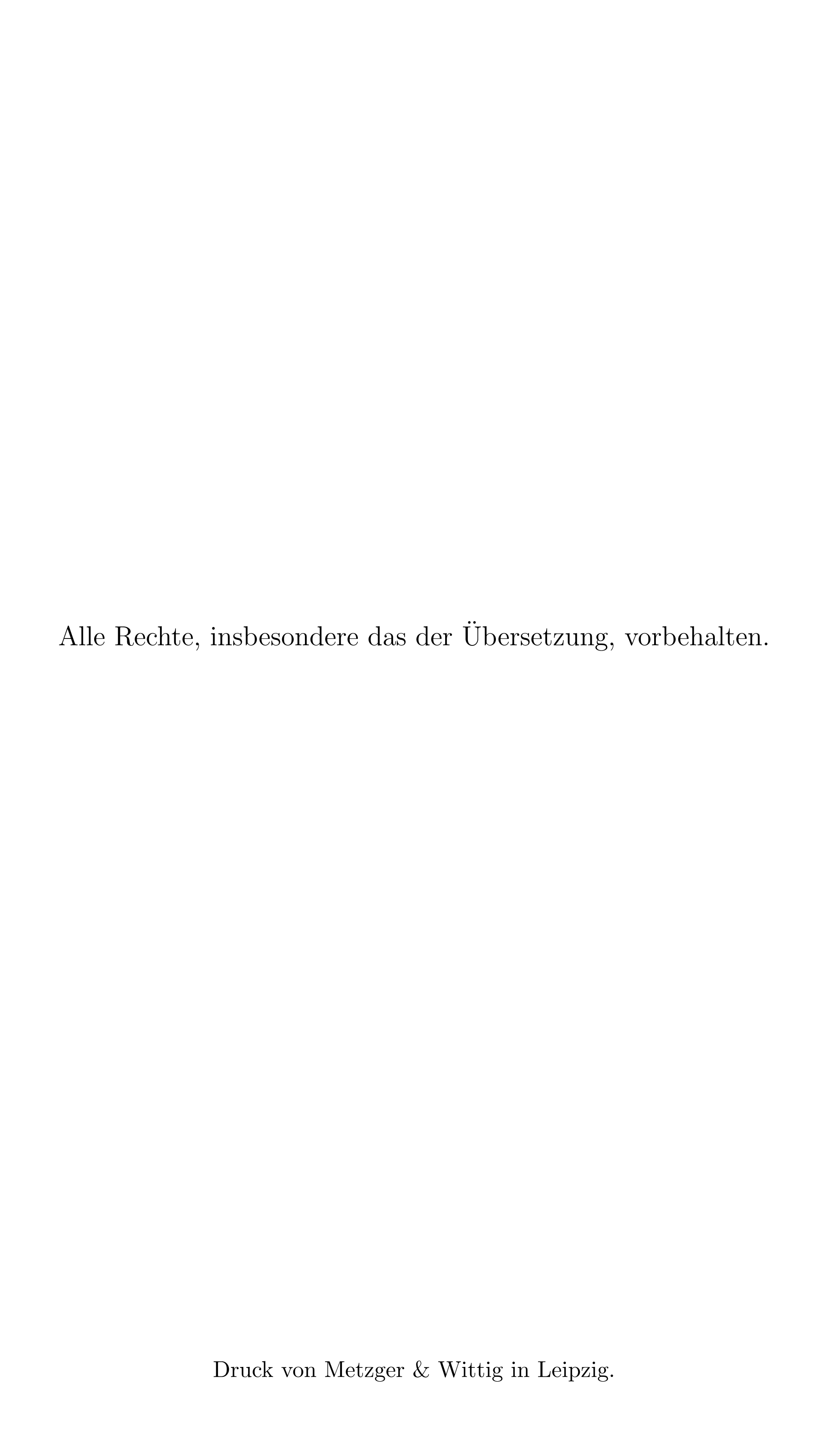


BERLIN UND LEIPZIG 1922

VEREINIGUNG WISSENSCHAFTLICHER VERLEGER

WALTER DE GRUYTER & CO.

VORMALS G. J. GÖSCHEN'SCHE VERLAGSHANDLUNG :: J. GUTTENTAG, VERLAGS-
BUCHHANDLUNG :: GEORG REIMER :: KARL J. TRÜBNER :: VEIT & COMP.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Die erste Anregung zur Abfassung des vorliegenden Buches empfing ich durch mehrfach an mich ergangene Aufforderungen, meine in das Gebiet der Thermodynamik fallenden Abhandlungen gesammelt herauszugeben bzw. zu einer zusammenfassenden Darstellung zu verarbeiten. Wenn auch das erstere Verfahren als das einfachere näher gelegen hätte, so entschied ich mich doch für eine neue Überarbeitung des ganzen Stoffes, weil sich auf diese Weise Gelegenheit bot, mittels einer entsprechenden Erweiterung des behandelten Themas das ganze Gebiet der Thermodynamik in eine einheitliche Darstellung zusammenzufassen. Hierdurch ist dem Werke allerdings der Charakter einer Forschungsarbeit genommen und ihm mehr derjenige eines Lehrbuches gegeben, bestimmt zur Einführung in das Studium der Thermodynamik für jeden, der einen Anfängerkurs in Physik und Chemie durchgemacht hat und mit den Elementen der Differential- und Integralrechnung vertraut ist.

Die in den beispielsweise durchgeführten Anwendungen der Theorie benutzten Zahlenwerte stammen fast alle aus den Originalarbeiten; nur einige durch häufige Messungen bestimmte Größen sind tabellarischen Zusammenstellungen, namentlich denen in F. Kohlrauschs Leitfaden der praktischen Physik, entnommen. Doch unterlasse ich nicht hervorzuheben, daß die benutzten Einzelzahlen, bei aller angewendeten Sorgfalt, doch bei weitem nicht denselben Grad von kritischer Sichtung erfahren haben, wie die mitgeteilten Sätze und Ableitungen allgemeineren Inhalts.

In der bisherigen Entwicklung der Thermodynamik lassen sich deutlich drei voneinander verschiedene Methoden der Forschung unterscheiden. Die erste greift am tiefsten hinein in das Wesen der betrachteten Vorgänge, sie wäre daher, wenn sie sich exakt durchführen ließe, jedenfalls als die vollkommenste zu bezeichnen. Nach ihr wird die Wärme bedingt durch bestimmte Bewegungen der als diskrete Massen gedachten chemischen Moleküle und Atome, die für gasförmige Körper verhältnismäßig einfache Eigenschaften haben, während sie sich für feste und flüssige Körper bisher nur in rohen Zügen angeben lassen. Diese kinetische Theorie hat seit ihrer Begründung durch Joule, Waterston, Krönig und Clausius besonders durch Maxwell und Boltzmann wesentliche Erweiterung und Vertiefung erfahren, scheint aber in ihrer weiteren Entwicklung auf vorläufig unüberwindliche Hindernisse zu stoßen, die nicht nur in der hochgradig komplizierten mathematischen Durchführung der angenommenen Hypothesen,

sondern vor allen Dingen in prinzipiellen, hier nicht näher zu erörternden Schwierigkeiten bei der mechanischen Deutung der thermodynamischen Hauptsätze begründet sind.

Derartige spezielle Schwierigkeiten vermeidet eine zweite, namentlich von Helmholtz ausgebildete, Methode der Thermodynamik, indem sie sich auf die wichtigste Voraussetzung der mechanischen Wärmetheorie beschränkt, daß Wärme auf Bewegung beruht, dagegen auf ein Spezialisieren der Vorstellungen von der Natur dieser Bewegungen zunächst grundsätzlich verzichtet. Dieser Standpunkt ist sicherer als der vorige, er gewährt auch die volle philosophische Befriedigung, die die mechanische Naturauffassung überhaupt liefert, aber der Halt, den er bietet, ist bis jetzt nicht breit genug, um darauf eine Theorie im einzelnen aufzubauen. Alles, was man von ihm ausgehend erreichen kann, ist die Bestätigung einiger allgemeiner schon anderweitig direkt aus der Erfahrung abgeleiteter Gesetze.

Am fruchtbarsten hat sich bisher eine dritte Behandlung der Thermodynamik erwiesen. Diese Methode unterscheidet sich von den beiden zuerst besprochenen wesentlich dadurch, daß sie die mechanische Natur der Wärme nicht in den Vordergrund stellt, sondern, indem sie sich bestimmter Annahmen über das Wesen der Wärme ganz enthält, statt dessen direkt von einigen sehr allgemeinen Erfahrungstatsachen, hauptsächlich von den sogenannten beiden Hauptsätzen der Wärmelehre, ausgeht. Daraus ergeben sich dann auf rein logischem Wege eine große Reihe neuer Sätze der Physik und Chemie, die sich weitgehender Anwendungen fähig gezeigt und bis jetzt überall ausnahmslos bewährt haben.

Diese letzte Behandlungsart, welche im vorliegenden Werke ausschließlich benutzt ist, entspricht wohl am besten dem heutigen Stande der Wissenschaft, sie ist aber kaum als die abschließende zu betrachten, sondern wird wahrscheinlich künftig einmal einer mechanischen oder vielleicht auch einer elektromagnetischen Betrachtungsweise Platz machen müssen. Denn wenn es auch eine Zeitlang Vorteil gewähren mag, die einzelnen Wirkungen der Natur: Wärme, Bewegung, Elektrizität usw. zunächst als qualitativ verschieden voneinander einzuführen und die Frage nach ihrer etwaigen Wesensgemeinschaft zu unterdrücken, so wird doch unser durch die Entdeckung des Prinzips der Erhaltung der Energie so mächtig gefördertes Streben nach einer einheitlichen Naturanschauung, sei es auf mechanischer oder auf anderer Grundlage, sich niemals auf die Dauer zurückhalten lassen; würde doch schon heute ein Zurücktreten von der Annahme der Wesensgleichheit aller physikalischen Vorgänge gleichbedeutend sein mit dem Verzicht auf das Verständnis einer Reihe bereits erkannter Gesetzmäßigkeiten zwischen verschiedenen Gebieten der Natur. Dann werden selbstverständlich die hier

aus den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre abgeleiteten Ergebnisse nicht erschüttert werden, sondern es werden nur diese beiden Sätze nicht mehr selbstständig eingeführt, sondern ihrerseits aus anderen noch allgemeineren Sätzen abgeleitet werden. Es ist aber bis jetzt die Zeit noch nicht abzusehen, in welcher der weite Weg zu diesem Ziel zurückgelegt werden kann.

Berlin, im April 1897.

Aus dem Vorwort zur zweiten Auflage.

Die zahlreichen und wertvollen Untersuchungen, durch welche seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches die Thermodynamik bereichert worden ist, haben, besonders auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, die Fülle der bekannten Tatsachen erheblich vermehrt, ohne jedoch die Grundlagen der Theorie irgendwie zu verändern. Da nun dies Buch hauptsächlich der Darstellung der letzteren gewidmet ist, und die speziellen hier gegebenen Anwendungen mehr den Charakter von Erläuterungsbeispielen besitzen, so glaubte ich von einer Neubearbeitung des Stoffes ganz absehen zu dürfen und habe mich darauf beschränkt, einzelne numerische Daten zu verbessern und im übrigen nur die allgemeineren Gedankengänge sorgfältig nachzuprüfen. Dabei habe ich eine Reihe von kleinen Änderungen und Zusätzen zweckmäßig gefunden, deren manche mir von wissenschaftlichen Bekannten und Fachgenossen freundlichst nahegelegt wurden.

Im Hinblick auf den Schlußpassus im Vorwort zur ersten Auflage sei mir noch die Bemerkung verstattet, daß die Theorie der Wärme auf dem dort angedeuteten Wege in der Zwischenzeit einen bemerkenswerten Schritt vorwärts getan hat. Die neueren Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Wärmestrahlung, bei deren Erwähnung ich hier nur auf die Namen W. Wien, F. Paschen, O. Lummer und E. Pringsheim, H. Rubens und F. Kurlbaum hinweisen möchte, haben nämlich immer deutlicher erkennen lassen, daß, ebenso wie der erste Hauptsatz der Thermodynamik nur eine Seite des universalen Prinzips der Erhaltung der Energie bildet, so auch der zweite Hauptsatz, das Prinzip der Vermehrung der Entropie, keine selbständige Bedeutung besitzt, sondern sich seinem vollen Inhalt nach verstehen lassen wird, wenn man seine Wurzel, entsprechend der von Clausius und Maxwell begründeten und dann namentlich von L. Boltzmann weiter gebildeten Auffassung, in den bekannten Sätzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung sucht. Danach ist die Entropie irgend

eines natürlichen Zustandes ganz allgemein gleich dem Logarithmus der „Wahrscheinlichkeit“ des betreffenden Zustandes, multipliziert mit einer universellen Konstanten von der Dimension einer Energie dividiert durch eine Temperatur. Eine nähere Besprechung dieser Beziehung, welche tiefer als bisher in die Erkenntnis der Molekularvorgänge sowohl, wie auch der Strahlungsgesetze hineinführt, würde jedoch den von vornherein ausdrücklich festgelegten Rahmen des vorliegenden Werkes überschreiten und ist daher nicht in dasselbe aufgenommen worden, zumal ich dieselbe in einem besonderen Buche zu behandeln gedenke. –

Berlin, im Januar 1905.

Vorwort zur dritten Auflage.

Der Plan der Darstellung und die Anordnung des Stoffes ist auch in der neuen Auflage beibehalten. Doch finden sich in ihr, abgesehen von einer abermaligen Revision sämtlicher numerischer Daten, durch das ganze Buch verstreut eine Anzahl neuer, größerer oder kleinerer, Erläuterungen und Zusätze, deren Zweckmäßigkeit mir durch irgend einen äußeren Anlaß nahe gelegt wurde. Von derartigen Stellen erwähne ich hier beispielsweise das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, die Definition des Molekulargewichts, den Beweis des zweiten Hauptsatzes, die charakteristische thermodynamische Funktion, die Theorie des Joule-Thomson-Effekts, die Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen. Weitere Anregungen werde ich stets mit besonderem Dank entgegennehmen.

Eine sachliche Erweiterung von prinzipieller Bedeutung aber bildet die Einführung des im Jahre 1906 von W. Nernst aufgestellten Wärmetheorems. Wenn dieser Satz, wie es bis jetzt den Anschein hat, sich nach allen Richtungen hin bewähren sollte, so wäre damit die Thermodynamik um ein Prinzip bereichert, dessen Tragweite, nicht nur in praktischer, sondern auch in molekulartheoretischer Hinsicht, noch gar nicht abzusehen ist.

Um den wesentlichen Inhalt dieses neuen Theorems ganz rein, in einer für die experimentelle Prüfung möglichst geeigneten Form darstellen zu können, ist es aber nach meiner Meinung notwendig, seine Bedeutung für die atomistische Theorie, die heute noch keineswegs klar gestellt ist, einstweilen ganz aus dem Spiele zu lassen; und dieser Standpunkt entspricht gerade der auch sonst überall in diesem Buche befolgten Methode. Andrerseits habe ich dem Theorem, um seine Anwendungen so einfach wie umfangreich

zu gestalten, eine möglichst weitgehende Fassung geben zu sollen geglaubt, und bin dabei, nicht nur in der Form, sondern auch inhaltlich, über die von Nernst selber gegebene noch etwas hinausgegangen. Ich erwähne diesen Punkt auch an dieser Stelle, weil die Möglichkeit im Auge zu behalten ist, daß, wenn die weitergehende Fassung sich nicht bewähren sollte, die ursprüngliche Nernstsche deswegen doch möglicherweise zu Recht bestehen bleiben könnte.

Berlin, im November 1910.

Vorwort zur fünften Auflage.

Für die fünfte Auflage habe ich den ganzen Inhalt des Buches wieder einmal überarbeitet, insbesondere den Abschnitt über das Nernstsche Wärmetheorem, welches inzwischen, und zwar in seiner am weitesten gehenden Fassung, überall ausnahmslos Bestätigung gefunden hat und somit jetzt wohl in den sicheren Besitzstand der Theorie übergegangen ist. Seine atomistische Bedeutung, welche in den engen Beziehungen zur Quantenhypothese ihren Ausdruck findet, kann freilich im Rahmen des vorliegenden Werkes selbstverständlich nicht gewürdigt werden.

Berlin, im März 1917.

Vorwort zur sechsten und siebenten Auflage.

Unter den Ergänzungen, welche die neue Auflage erfahren hat, erwähne ich hier die von J. Ch. Ghosh (Calcutta) aufgestellte Theorie für die Gefrierpunktsdepression starker Elektrolyte, welche die durch lange Zeit hindurch rätselhaft gebliebenen Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz endgültig aufzuklären scheint (§ 273), sowie die Debyesche Zustandsgleichung fester Körper, welche sowohl die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme als auch den Grüneisenschen Satz für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten in sich enthält (§ 285).

Berlin-Grunewald, im Februar 1921 und im Juli 1922.

Der Verfasser.

Inhalt.

Erster Abschnitt.

Grundtatsachen und Definitionen.

Erstes Kapitel. Temperatur.

§ 1. Der Begriff „Wärme“ entspringt aus derjenigen Sinnesempfindung, die uns bei der direkten Berührung eines Körpers unmittelbaren Aufschluß über den Unterschied zwischen Warm und Kalt liefert. Ein quantitatives, wissenschaftlich brauchbares Maß für den Wärmezustand eines Körpers läßt sich aber aus der unmittelbaren Empfindung, die nur qualitative und je nach den äußeren Umständen veränderliche Resultate ergibt, nicht ableiten. Man benutzt zu diesem Zweck eine andere Erscheinung, die erfahrungsgemäß bei allen Körpern gleichzeitig mit der Erwärmung auftritt, wenn der äußere Druck konstant bleibt, und die den Vorteil einer genauen Messung darbietet: die Volumenänderung. Bei den meisten Substanzen ist mit der Erwärmung eine Volumenvergrößerung verbunden. Sonach läßt sich nicht nur durch direkte Berührung, sondern auch durch eine rein mechanische Beobachtung, und zwar durch letzteres Mittel in viel feinerem Grade, entscheiden, ob ein Körper wärmer oder kälter wird. Auch läßt sich genau angeben, wenn ein Körper einen früher einmal innegehabten Wärmezustand wiederum einnimmt.

§ 2. Wenn zwei Körper, die sich sehr verschieden warm anfühlen, z. B. eine erhitzte Metallmasse und kaltes Wasser, in Berührung gebracht werden, so findet man immer, daß der wärmere sich abkühlt, der kältere sich erwärmt, bis zu einer gewissen Grenze, wo jede Veränderung aufhört. Dann sagt man mit einem aus der Mechanik übertragenen Sprachgebrauch: die beiden Körper stehen im Wärmegleichgewicht. Ein solches Wärmegleichgewicht tritt erfahrungsgemäß schließlich immer ein, auch wenn nicht zwei, sondern beliebig viele verschieden warme Körper in beliebige wechselseitige Berührung miteinander gebracht werden. Hieraus folgt sogleich der wichtige Satz: Wenn ein Körper A mit zwei anderen Körpern B und C im Wärmegleichgewicht steht, so stehen auch B und C unter sich im Wärmegleichgewicht. Verbindet man nämlich die Körper A, B, C hintereinander zu einem

Ringe, so daß jeder der drei Körper die beiden andern berührt, so besteht nach der Voraussetzung an den Berührungsstellen (AB) und (AC) Wärmegleichgewicht, folglich auch an der Stelle (BC); denn sonst würde überhaupt kein allgemeines Wärmegleichgewicht möglich sein, was der durch den vorigen Satz angegebenen Erfahrung widerspräche.

§ 3. Hierauf beruht die Möglichkeit, den Wärmezustand irgend zweier Körper B und C zu vergleichen, ohne sie direkt miteinander in Berührung zu bringen. Man bringt nämlich jeden einzeln mit dem als Meßinstrument dienenden, zunächst beliebig ausgewählten Körper A zusammen (z. B. einem in ein enges Rohr ausmündenden Quecksilbervolumen) und kann so durch jedesmalige Beobachtung des Volumens von A entscheiden, ob B und C im Wärmegleichgewicht stehen oder nicht, bez. welcher von beiden Körpern der wärmere ist. Den Wärmezustand des Körpers A und somit auch jedes mit A im Wärmegleichgewicht befindlichen Körpers kann man einfach definieren durch das Volumen von A, oder auch, wie gewöhnlich, durch die Differenz des Volumens von A und eines nach Willkür fixierten „Normalvolumens“, nämlich desjenigen Volumens, welches der Körper A einnimmt, wenn er sich mit schmelzendem Eis unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet. Ist die Einheit dieser Volumendifferenz so gewählt, daß sie gleich 100 wird, wenn sich A mit dem Dampfe siedenden Wassers unter Atmosphärendruck im Wärmegleichgewicht befindet, so heißt sie die Temperatur (in Celsiusgraden) in bezug auf den Körper A als thermometrische Substanz. Zwei Körper von gleicher Temperatur stehen also immer im Wärmegleichgewicht, und umgekehrt.

§ 4. Die Temperaturangaben zweier verschiedener thermometrischer Substanzen stimmen, außer bei 0° und bei 100°, im allgemeinen niemals überein, weshalb in der bisherigen Definition der Temperatur noch eine große Willkür herrscht. Dieselbe kann hier nur bis zu einem gewissen Grade beseitigt werden, nämlich durch die Benutzung der Erfahrung, daß die verschiedenen Gase, besonders die schwer kondensierbaren, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und alle sogenannten Edelgase, als thermometrische Substanzen innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereichs eine fast vollkommene, für die meisten Messungen genügende Übereinstimmung in den Temperaturangaben liefern. Ja noch mehr: auch die absolute Größe der Ausdehnung ist bei allen diesen Gasen insofern die nämliche, als gleiche Volumina derselben sich bei gleicher Erwärmung immer um gleichviel ausdehnen, konstanten äußeren Druck vorausgesetzt. Der Betrag dieser Ausdehnung ist für eine Erwärmung von 0° auf 1° etwa der 273. Teil des Volumens. Da nun endlich auch der Einfluß des äußeren Druckes auf das Volumen eines dieser Gase durch ein sehr einfaches Gesetz dargestellt

wird, so ist der Schluß gestattet, daß diese Regelmäßigkeiten auf einer besonders einfachen Konstitution dieser Substanzen beruhen, und daß es daher rationell ist, die von ihnen angegebene gemeinschaftliche Temperatur als Temperatur schlechthin zu definieren. Es müssen also die Angaben aller anderen Thermometer auf das Gasthermometer reduziert werden.

§ 5. Bei Genauigkeitsanforderungen, für welche die Übereinstimmung in den Angaben der verschiedenen Gasthermometer nicht genügt, bleibt die Willkür in der Definition der Temperatur bestehen, da kein Grund vorliegt, ein bestimmtes Gas vor den anderen zu bevorzugen. Eine von den Eigenschaften einzelner Körper vollkommen unabhängige Definition der Temperatur, gültig für alle Wärme- und Kältegrade, wird erst möglich auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie (siehe unten § 160 ff.). Bis dahin wird daher nur von solchen Temperaturen die Rede sein, welche durch das Gasthermometer mit hinreichender Schärfe definiert sind.

§ 6. Wir beschäftigen uns im folgenden vorwiegend mit homogenen isotropen Körpern von beliebiger Form, die im Innern gleichmäßige Temperatur und Dichte besitzen und einem gleichmäßigen, überall senkrecht auf ihre Oberfläche wirkenden Druck unterworfen sind, folglich auch den nämlichen Druck nach außen hin ausüben. Von Oberflächenerscheinungen sehen wir dabei ab. Der Zustand eines solchen Körpers ist bestimmt durch seine chemische Natur, seine Masse M, sein Volumen V und seine Temperatur t. Alle anderen Eigenschaften des Zustandes sind also von den angegebenen in bestimmter Weise abhängig, vor allem der Druck, welcher gleichmäßig im ganzen Innern herrscht und ebenso nach außen hin wirkt. Der Druck p wird gemessen durch die Kraft, welche auf die Flächeneinheit der Oberfläche wirkt, also im C.G.S.-System durch Dynen pro Quadratzentimeter, wobei ein Dyn die Kraft ist, welche der Masse eines Gramms in einer Sekunde die Geschwindigkeit von einem Zentimeter in der Sekunde erteilt.

§ 7. In der Praxis mißt man gewöhnlich den Druck in Atmosphären, es soll daher hier der Wert einer Atmosphäre im absoluten C.G.S.-System berechnet werden. Der Druck einer Atmosphäre ist die Kraft, welche eine Quecksilbersäule von 0° C, 76 cm Höhe und 1 qcm Querschnitt durch ihr Gewicht auf ihre Grundfläche ausübt, wenn sie an einem Orte von der geographischen Breite 45° aufgestellt ist. Der letzte Zusatz ist notwendig, weil das durch die Erdanziehung bedingte Gewicht sich mit dem Orte ändert. Das Volumen der Quecksilbersäule beträgt 76, ihre Masse, durch Multiplikation des Volumens mit der Dichte des Quecksilbers bei 0°, $76 \cdot 13,596$; daher ihr Gewicht, durch Multiplikation der Masse mit der

Beschleunigung der Schwere an einem Orte von 45° Breite:

$$76 \cdot 13,596 \cdot 980,6 = 1\,013\,250 \, \frac{\mathrm{dyn}}{\mathrm{cm}^2} \text{ oder } \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\,sec}^2}.$$

Dies ist also der Druck einer Atmosphäre im absoluten C.G.S.-System. Würde man als Krafteinheit nicht ein Dyn, sondern, wie es früher in der Mechanik üblich war, das Gewicht eines Gramms an einem Orte von der geographischen Breite 45° benutzen, so würde der Druck einer Atmosphäre betragen: $76 \cdot 13,596 = 1033,3$.

§ 8. Da der Druck des betrachteten Körpers offenbar nur von seiner inneren Beschaffenheit, nicht aber von seiner äußeren Form und seiner Masse abhängt, so folgt, daß p außer von der Temperatur nur von dem Verhältnis der Masse M zum Volumen V, d. h. von der Dichte, abhängt, bez. von dem umgekehrten Verhältnis, dem Volumen der Masseneinheit:

$$\frac{V}{M} = v,$$

welches wir, wie üblich, als das spezifische Volumen des Körpers bezeichnen. Es existiert also eine bestimmte, jeder Substanz eigentümliche Beziehung:

$$p = f(v, t),$$

welche die Zustandsgleichung der Substanz genannt wird. Die Funktion f besitzt für Gase stets positive, für flüssige und feste Körper unter Umständen auch negative Werte.

§ 9. Ideale Gase. Am einfachsten gestaltet sich die Form der Zustandsgleichung für diejenigen Substanzen, welche wir oben § 4 zur Definition der Temperatur benutzt haben und die, insofern sie übereinstimmende Temperaturangaben liefern, als „ideale“ oder „vollkommene“ Gase bezeichnet werden. Wird nämlich die Temperatur konstant gehalten, so ist nach dem Gesetz von Boyle (Mariotte) das Produkt aus Druck und spezifischem Volumen konstant:

$$pv = \vartheta, \tag{1}$$

wobei ϑ, außer von der Natur des Gases, allein von der Temperatur t abhängt.

Wenn aber der Druck konstant gehalten wird, so ist nach der Definition § 3 die Temperatur proportional der Differenz des jeweiligen Volumens v und des Normalvolumens: v_0, d. h.

$$t = (v - v_0)P, \tag{2}$$

worin P nur vom Druck p abhängt. Hierbei ist nach Gleichung (1)

$$pv_0 = \vartheta_0, \tag{3}$$

wenn ϑ_0 den Wert bezeichnet, den die Temperaturfunktion ϑ für $t = 0$ annimmt.

Endlich benutzen wir noch die ebenfalls schon oben, § 4, angeführte Erfahrung, daß der Betrag der Ausdehnung bei einer Erwärmung von 0° auf 1° für alle idealen Gase der nämliche Bruchteil α (etwa $= \frac{1}{273}$) des Volumens bei 0° ist. (Gesetz von Gay Lussac.) Setzt man also $t = 1$, so wird $v - v_0 = \alpha v_0$, und die Gleichung (2) geht über in:

$$1 = \alpha v_0 P. \tag{4}$$

Durch Elimination von P, v_0 und v aus den Gleichungen (1), (2), (3), (4) ergibt sich die Temperaturfunktion:

$$\vartheta = \vartheta_0(1 + \alpha t),$$

also lineär abhängig von der Temperatur, und die Zustandsgleichung (1) wird:

$$p = \frac{\vartheta_0}{v}(1 + \alpha t).$$

§ 10. Diese Gleichung nimmt eine wesentlich einfachere Form an, wenn man den im § 3 willkürlich festgesetzten Nullpunkt der Temperatur um $\frac{1}{\alpha}$ Grad verschiebt, indem man den Schmelzpunkt des Eises nicht $= 0°$, sondern $= \frac{1}{\alpha}$ (etwa $= 273°$) setzt. Schreibt man nämlich:

$$t + \frac{1}{\alpha} = T$$

(absolute Temperatur), und setzt zur Abkürzung die Konstante $\alpha\vartheta_0 = C$, so wird die Zustandsgleichung:

$$p = \frac{C}{v} \cdot T = C \cdot \frac{M}{V} \cdot T. \tag{5}$$

Die Einführung der absoluten Temperatur kommt offenbar im Grunde nur darauf hinaus, daß man die Temperatur nicht, wie in § 3, durch eine Volumendifferenz, sondern durch das Volumen selbst mißt.

Die naheliegende Frage nach der physikalischen Bedeutung des Nullpunkts der absoluten Temperatur ist offenbar dahin zu beantworten, daß die

absolute Temperatur Null diejenige Temperatur darstellt, bei welcher ein ideales Gas in einem endlichen Volumen den Druck Null, oder unter einem endlichen Druck das Volumen Null besitzt. Für wirkliche Gase hat aber dieser Satz keine Bedeutung, da dieselben bei gehöriger Abkühlung merkliche Abweichungen voneinander, also auch vom idealen Zustand zeigen. Inwieweit ein wirkliches Gas auch bei mittleren Temperaturänderungen von dem idealen Verhalten abweicht, kann natürlich erst dann geprüft werden, wenn die Definition der Temperatur von der Bezugnahme auf eine spezielle Substanz unabhängig gemacht worden ist. (Vgl. § 5.)

§ 11. Die für die Natur eines idealen Gases charakteristische Konstante C ist bestimmt, wenn man für irgendein Wertenpaar von T und p, z. B. 0° C und Atmosphärendruck, das spezifische Volumen v des Gases kennt, und zwar verhalten sich offenbar für verschiedene Gase, bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen, die Werte der Konstanten C wie die spezifischen Volumina v, oder umgekehrt wie die Dichten $\frac{1}{v}$. Man kann also sagen: Bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen stehen die Dichten aller idealen Gase in unveränderlichen Verhältnissen. Man charakterisiert daher oft auch ein Gas durch das konstante Verhältnis seiner Dichte zu der Dichte eines Normalgases bei demselben Druck und derselben Temperatur (spezifische Dichte in bezug auf Luft oder auf Wasserstoff). Bei 0° C ($T = 273$) und 1 Atmosphäre Druck ist die Dichte von:

Wasserstoff	0,00008988	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Sauerstoff	0,0014291	
Stickstoff	0,0012507	
„Atmosphärischer“ Stickstoff	0,0012567	
Luft	0,0012928	
Argon	0,0017809	

woraus die entsprechenden Werte von C in absolutem Maß leicht zu berechnen.

Durch die Zustandsgleichung einer Substanz lassen sich alle Fragen nach dem Verhalten der Substanz in bezug auf beliebige Änderungen der Temperatur, des Volumens und des Druckes vollständig beantworten.

§ 12. Verhalten bei konstantem Druck. (Isobare oder isopiestische Änderungen.) Ausdehnungskoeffizient heißt das Verhältnis der Zunahme des Volumens bei Erwärmung um 1° zu dem Volumen bei 0° C, d. h. die Größe: $\frac{V_{T+1} - V_T}{V_0}$, wofür man, da das Volumen sich in der Regel verhältnismäßig langsam mit der Temperatur ändert, auch $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{1}{V_0}$ setzen kann. Für

ein ideales Gas ist nach der Zustandsgleichung (5) $V_{T+1} - V_T = \frac{CM}{p}$ und $V_0 = \frac{CM}{p} \cdot 273$, also der Ausdehnungskoeffizient des Gases: $\frac{1}{273} = \alpha$.

§ 13. Verhalten bei konstantem Volumen. (Isochore oder isopykne oder isostere Änderungen.) Spannungskoeffizient heißt das Verhältnis der Zunahme des Druckes bei Erwärmung um 1° zu dem Druck bei 0° C, d. h. die Größe: $\frac{p_{T+1} - p_T}{p_0}$ oder $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{p_0}$. Für ein ideales Gas ist nach der Zustandsgleichung (5) $p_{T+1} - p_T = \frac{CM}{V}$ und $p_0 = \frac{CM}{V} \cdot 273$, also der Spannungskoeffizient des Gases: $\frac{1}{273}$, gleich dem Ausdehnungskoeffizienten α.

§ 14. Verhalten bei konstanter Temperatur. (Isotherme Änderungen.) Elastizitätskoeffizient heißt das Verhältnis einer unendlich kleinen Zunahme des Druckes zu der dadurch bedingten Kontraktion der Volumeneinheit, d. h. die Größe: $dp : \left(-\frac{dV}{V}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot v$. Für ein ideales Gas ist nach der Zustandsgleichung (5)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{CT}{v^2},$$

und daher der Elastizitätskoeffizient des Gases:

$$\frac{CT}{v} = p, \quad \text{also gleich dem Druck.}$$

Der reziproke Wert des Elastizitätskoeffizienten, nämlich das Verhältnis einer unendlich kleinen Kontraktion der Volumeneinheit zu der entsprechenden Druckvermehrung, also $-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{1}{v}$, heißt Kompressibilitätskoeffizient.

§ 15. Die drei Koeffizienten, welche das Verhalten einer Substanz bei isobaren, isochoren und isothermen Änderungen kennzeichnen, sind nicht unabhängig voneinander, sondern, für jede beliebige Substanz, durch eine feste Beziehung verknüpft. Durch Differentiation der Zustandsgleichung ergibt sich nämlich allgemein:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv,$$

wobei, wie üblich, der angefügte Index diejenige Variable bezeichnet, welche bei der Differentiation konstant zu halten ist. Setzt man nun $dp = 0$, so erhält man die Bedingung, welche für eine isobare Änderung zwischen den

Differentialen dT und dv gilt, also entsprechend geschrieben:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}. \tag{6}$$

Man kann daher für jeden Zustand einer Substanz eine der drei Größen: Ausdehnungskoeffizient, Spannungskoeffizient, Kompressibilitätskoeffizient, aus den beiden anderen berechnen. Nehmen wir z. B. Quecksilber bei 0° C und Atmosphärendruck. Der Ausdehnungskoeffizient (§ 12) ist:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{1}{v_0} = 0,00018.$$

Der Kompressibilitätskoeffizient (§ 14) ist, bezogen auf Atmosphären:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{1}{v_0} = 0,000\,0039.$$

Also nach (6) der Spannungskoeffizient (§ 13), bezogen auf Atmosphären:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{0,000\,18}{0,000\,0039} = 46,$$

d. h. um Quecksilber bei der Erwärmung von 0° auf 1° auf konstantem Volumen zu erhalten, bedarf es einer Druckzunahme von 46 Atmosphären.

§ 16. Mischungen idealer Gase. Wenn verschiedene beliebig große Quantitäten eines und desselben Gases von gleicher Temperatur und gleichem Druck, welche anfangs durch Scheidewände getrennt sind, mittels plötzlicher Beseitigung derselben in Berührung gebracht werden, so ist und bleibt selbstverständlich das Volumen des gesamten Systems gleich der Summe der Einzelvolumina. Wenn aber die in Berührung gebrachten Gase verschiedener Natur sind, so zeigt die Erfahrung, daß auch dann, bei konstant gehaltener gleichmäßiger Temperatur und gleichmäßigem Druck, das Gesamtvolumen dauernd gleich der Summe der ursprünglichen Einzelvolumina bleibt, obwohl sich gleichzeitig ein langsamer Mischungsvorgang, die Diffusion, vollzieht, der erst dann sein Ende erreicht, wenn die Zusammensetzung der Mischung in jedem Raumteil überall die nämliche, d. h. die Mischung physikalisch homogen geworden ist.

§ 17. Man kann sich das entstandene Gemisch von vornherein in zweierlei Weise konstituiert denken. E n t w e d e r könnte man annehmen, daß bei der Vermischung jedes einzelne Gas sich in unwahrnehmbar viele kleine Teile spaltet, deren jeder aber sein Volumen und seinen Druck unverändert beibehält, und daß diese kleinen Teile der verschiedenen Gase sich bei der Diffusion nebeneinandermengen, ohne sich gegenseitig zu durchdringen; dann hätte auch nach beendigter Diffusion jedes Gas im ganzen noch sein altes Volumen (Partialvolumen) und alle Gase hätten denselben gemeinsamen Druck. O d e r aber — und diese Auffassung wird sich weiterhin (§ 32) als die allein berechtigte erweisen — man kann annehmen, daß die Einzelgase sich auch in ihren kleinsten Volumteilen verändern und durchdringen, daß also nach beendigter Diffusion jedes Einzelgas, soweit man überhaupt noch von einem solchen reden kann, das Volumen des ganzen Gemisches einnimmt und demzufolge unter einem geringeren Druck als früher steht. Wir wollen die Drucke, die den einzelnen Gasen zuzuschreiben wären, wenn sie, jedes für sich allein, das ganze Volumen der Mischung einnehmen würden, ihre sog. „Partialdrucke“, berechnen.

§ 18. Bezeichnet man die einzelnen Gase durch angefügte Zahlenindizes, während Temperatur T und Druck p ohne Index gelassen werden, so ist vor Beginn der Diffusion nach der Zustandsgleichung (5):

$$p = \frac{C_1 M_1 T}{V_1}, \quad p = \frac{C_2 M_2 T}{V_2} \cdots.$$

Das Gesamtvolumen:

$$V = V_1 + V_2 + \ldots$$

bleibt nach § 16 durch die Diffusion unverändert. Da nun nach beendigter Diffusion jedem einzelnen Gas das ganze Volumen V zugeschrieben wird, so sind dann die Partialdrucke nach der Gleichung (5) und nach den letzten Gleichungen:

$$p_1 = \frac{C_1 M_1 T}{V} = \frac{V_1}{V}\, p, \quad p_2 = \frac{C_2 M_2 T}{V} = \frac{V_2}{V}\, p \cdots. \tag{7}$$

Durch Addition ergibt sich:

$$p_1 + p_2 + \ldots = \frac{V_1 + V_2 + \ldots}{V}\, p = p, \tag{8}$$

das Gesetz von Dalton, welches besagt, daß in einer homogenen Gasmischung der Druck gleich ist der Summe der Partialdrucke aller einzelnen Gase. Gleichzeitig sieht man, daß

$$p_1 : p_2 : \ldots = V_1 : V_2 : \ldots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \ldots \tag{9}$$

d. h. die Partialdrucke der Einzelgase stehen in demselben Verhältnis wie die Volumina, welche die Gase vor der Diffusion hatten, bez. wie die Partialvolumina, welche die Gase nach der im § 17 zuerst geschilderten Auffassung in der Mischung einnehmen würden.

§ 19. Die Zustandsgleichung der Mischung lautet nach (8) und (7):

$$p = (C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots) \frac{T}{V} \tag{10}$$

$$p = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots}{M} \cdot \frac{M}{V} \cdot T,$$

entspricht also ganz der Zustandsgleichung (5) eines idealen Gases, dessen charakteristische Konstante ist:

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots}{M_1 + M_2 + \ldots}. \tag{11}$$

Daher kann durch die Untersuchung der Zustandsgleichung niemals entschieden werden, ob ein ideales Gas chemisch einfach ist oder ob es eine Mischung verschiedener chemisch einfacher Gase bildet.

§ 20. Die Zusammensetzung einer Gasmischung definiert man entweder durch die Verhältnisse der Massen M_1, $M_2 \ldots$ oder durch die Verhältnisse (9) der Partialdrucke p_1, $p_2 \ldots$ bez. Partialvolumina V_1, $V_2 \ldots$ der Einzelgase. Je nachdem spricht man entweder von Gewichtsprozenten oder von Volumenprozenten. Nehmen wir z. B. atmosphärische Luft, eine Mischung von Sauerstoff (1) und von „atmosphärischem“ Stickstoff (2).

Das Verhältnis der Dichten von Sauerstoff, atmosphärischem Stickstoff und Luft ist nach § 11

$$0{,}001\,4291 : 0{,}001\,2567 : 0{,}001\,2928 = \frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2} : \frac{1}{C}.$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung (11)

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{M_1 + M_2}$$

berechnet sich hieraus das Verhältnis

$$M_1 : M_2 = \frac{C_2 - C}{C - C_1} = 0{,}3009,$$

d. h. 23,1% Sauerstoff und 76,9% Stickstoff nach Gewichtsprozenten. Dagegen das Verhältnis

$$C_1 M_1 : C_2 M_2 = p_1 : p_2 = V_1 : V_2 = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_2}}{\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C}} = 0{,}2649,$$

d. h. 20,9% Sauerstoff und 79,1% Stickstoff nach Volumenprozenten.

§ 21. Zustandsgleichung anderer Substanzen. Stellt schon für die bisher beispielsweise behandelten Substanzen die Zustandsgleichung idealer Gase nur eine, wenn auch bedeutende, Annäherung an die Wirklichkeit dar, so zeigen die anderen gasförmigen Körper, besonders diejenigen, die sich leicht kondensieren lassen, und die daher früher in die besondere Klasse der Dämpfe zusammengefaßt wurden, ein von den Eigenschaften idealer Gase deutlich abweichendes Verhalten, so daß für sie eine Modifikation der Zustandsgleichung eintreten muß. Dabei ist jedoch bemerkenswert, daß die Abweichungen von dem Verhalten idealer Gase um so geringer auszufallen pflegen, je kleiner die Dichte genommen wird, weshalb man im allgemeinen sagen kann, daß sich die gasförmigen Substanzen bei genügend geringer Dichte wie ideale Gase verhalten, und zwar auch bei beliebig tiefen Temperaturen. Die Zustandsgleichung beliebiger Gase und Dämpfe wird sich also als eine Verallgemeinerung derjenigen für ideale Gase darstellen müssen, welche für große Werte von v in die spezielle oben behandelte Form (5) übergeht.

§ 22. Von dem Sinn und der Größe der Abweichungen von dem idealen Gaszustand kann man sich auf graphischem Wege eine Vorstellung verschaffen, und zwar auf verschiedene Weise. Man kann z. B. eine „isothermische“ Kurve aufzeichnen, indem man für eine beliebige konstant gehaltene Temperatur T je zwei zusammengehörige Werte von v und p als Abszisse und Ordinate eines Punktes in einer Ebene auffaßt. Die Schar aller Isothermen liefert ein vollständiges Bild der Zustandsgleichung. Je mehr nun sich das Verhalten des betrachteten Gases dem idealen nähert, um so enger schließen sich die Isothermen an die gleichseitigen Hyperbeln an, welche die Koordinatenachsen zu Asymptoten haben. Denn für ein ideales Gas ist die Gleichung einer Isotherme: $pv = \text{konst.}$ Die Abweichung von der Form dieser Hyperbel gibt also zugleich ein Maß für die Abweichung von dem idealen Gaszustand.

§ 23. Augenscheinlicher noch werden diese Abweichungen, wenn man die Isotherme in der Art zeichnet, daß nicht p, sondern das Produkt pv als Ordinate, und als Abszisse etwa p erscheint. Für ein ideales Gas sind dann die Isothermen offenbar gerade, der Abszissenachse parallele Linien. Für die wirklichen Gase zeigt nun eine solche Linie ein allerdings flach verlaufendes Minimum, dessen Lage und Betrag natürlich von der Temperatur und von der Natur des Gases abhängt. Für kleinere Drucke (links vom Minimum) nimmt also das Volumen mit steigendem Druck schneller, für höhere Drucke (rechts vom Minimum) nimmt es mit steigendem Druck langsamer ab als bei idealen Gasen. Im Minimum selber ist die Kompressibilität gerade die eines idealen Gases. Beim Wasserstoff liegt das Minimum sehr weit links,

und konnte nur bei sehr tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.

§ 24. Die erste auch für den flüssigen Zustand brauchbare analytische Formulierung der verallgemeinerten Zustandsgleichung rührt her von VAN DER WAALS, der zugleich auch eine physikalische Erklärung für die Abweichungen vom idealen Gaszustand, vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus, gegeben hat. Da wir uns hier von den Voraussetzungen der kinetischen Theorie frei halten wollen, haben wir es nur mit der VAN DER WAALSschen Formel selber, als einem angenäherten Ausdruck der Tatsachen, zu tun. Sie lautet:

$$p = \frac{RT}{v-\beta} - \frac{\alpha}{v^2}, \tag{12}$$

wobei R, α und β Konstanten sind, die von der Natur der Substanz abhängen. Für große v geht die Gleichung in der Tat in die eines idealen Gases über; für kleine v und entsprechende T stellt sie die Zustandsgleichung der tropfbar flüssigen Substanz dar.

Wenn der Druck p in Atmosphären ausgedrückt und das spezifische Volumen v für $T = 273$ und $p = 1$ gleich 1 gesetzt wird, so ist nach VAN DER WAALS für Kohlensäure:

$$R = 0,00369 \qquad \alpha = 0,00874 \qquad \beta = 0,0023.$$

Da das Volumen von 1 g Kohlensäure bei 0° C und Atmosphärendruck 506 ccm beträgt, so hat man die aus der Formel sich ergebenden Werte von v noch mit 506 zu multiplizieren, um die spezifischen Volumina in absolutem Maße zu erhalten.

§ 25. Da die VAN DER WAALSsche Formel sich als nicht vollständig exakt herausgestellt hat, so ist sie von CLAUSIUS und später auch von anderen Physikern durch Einführung weiterer Konstanten einer Ergänzung unterzogen worden. Die CLAUSIUSsche Formel lautet:

$$p = \frac{RT}{v-a} - \frac{c}{T(v+b)^2}. \tag{12a}$$

Auch diese Formel ergibt für große v die Zustandsgleichung eines idealen Gases. In denselben Einheiten wie oben ist nach CLAUSIUS für Kohlensäure:

$$R = 0,003\,688, \quad a = 0,000\,843, \quad b = 0,000\,977, \quad c = 2,0935.$$

Die Beobachtungen über die Kompressibilität gasförmiger und flüssiger Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen werden durch die letzte Formel ziemlich befriedigend dargestellt.

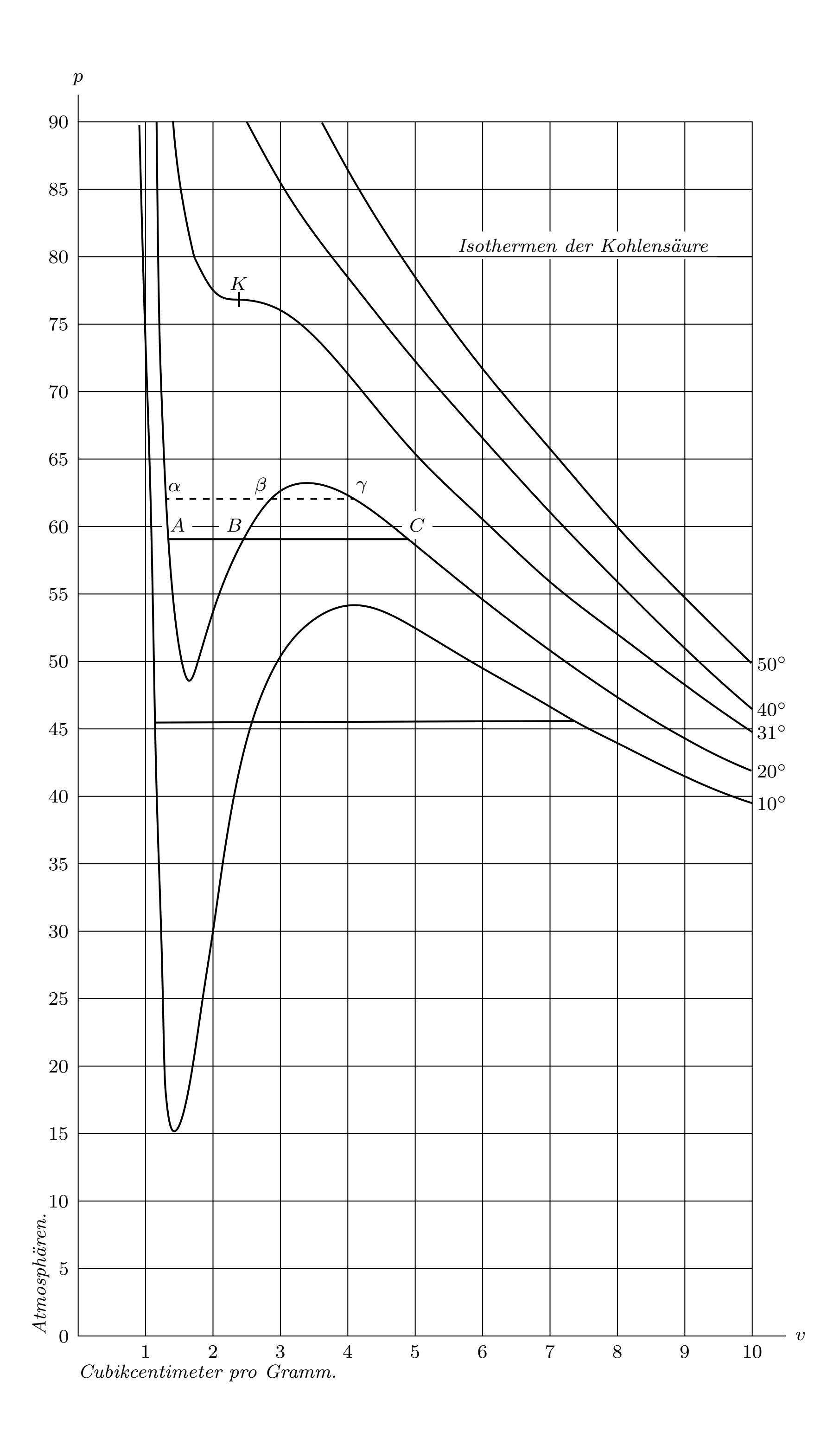


Fig. 1. Isothermen der Kohlensäure nach CLAUSIUS.

Andere Formen der Zustandsgleichung sind in großer Anzahl von verschiedenen Forschern, teils auf experimenteller, teils auf theoretischer Grundlage, abgeleitet worden. Eine besonders für Gase bei nicht zu hohen Drucken praktisch gut brauchbare Formel rührt her von D. Berthelot.

§ 26. Wenn man die Schar der Isothermen, wie sie durch die Clausiussche Formel für Kohlensäure dargestellt werden, aufzeichnet, indem man für je einen konstant gehaltenen Wert der Temperatur die Werte von v als Abszissen, die von p als Ordinaten der Punkte einer Kurve aufträgt, so erhält man ein eigentümliches, in Figur 1 versinnlichtes Bild.[1]

Für hohe Temperaturen erscheinen gleichseitige Hyperbeln, wie auch aus der Zustandsgleichung (12a) zu erkennen; im allgemeinen aber entsprechen einem bestimmten Wert von p drei Werte von v. Mithin wird eine Isotherme im allgemeinen in 3 Punkten von einer der Abszissenachse parallelen Geraden geschnitten. Zwei derselben können aber imaginär sein, wie das für große Werte von T tatsächlich zutrifft. Für hohe Temperaturen gibt es also bei gegebenem Druck nur ein einziges reelles Volumen, während für tiefere Temperaturen einem bestimmten Wert des Druckes 3 reelle Werte des Volumens entsprechen können. Von diesen 3 Werten, die in der Figur beispielsweise durch die Punkte α, β, γ dargestellt sind, können nur der kleinste (α) und der größte (γ) einen stabilen, in der Natur herstellbaren, Zustand der Substanz bedeuten. Denn für den mittleren (β) steigt offenbar auf der Isotherme der Druck mit wachsendem Volumen an, die Kompressibilität ist also negativ. Ein derartiger Zustand hat daher nur theoretische Bedeutung.

§ 27. Der Punkt α entspricht der flüssigen, der Punkt γ der gasförmigen Kohlensäure bei der Temperatur der Isotherme und bei dem Druck der Geraden $\alpha\beta\gamma$. Doch ist im allgemeinen auch von diesen beiden Zuständen nur einer stabil (in der Figur der Zustand α). Denn wenn man gasförmige Kohlensäure, die etwa in einen Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen ist, komprimiert und dabei die Temperatur der betrachteten Isotherme (in der Figur 20°) konstant aufrecht erhält, so werden die aufeinanderfolgenden Zustände zunächst durch die ganz rechts gelegenen Punkte der Isotherme bezeichnet. Mit Verkleinerung des Volumens rückt der den Zustand bezeichnende Punkt auf der Isotherme immer weiter nach links, bis er eine bestimmte Stelle C erreicht. Bei weiterer isothermer Kompression der Substanz rückt nun der Punkt über diese Stelle nicht hinaus, sondern die Substanz kondensiert sich zum Teil, d. h. sie spaltet sich in einen flüssigen und

[1] Die Berechnung und Zeichnung der Kurven ist nach der Clausiusschen Zustandsgleichung von Herrn Dr. Richard Apt ausgeführt worden.

einen gasförmigen Teil, die selbstverständlich gemeinschaftlichen Druck und gemeinschaftliche Temperatur besitzen. Der Zustand des gasförmigen Teils wird bei fortschreitender isothermer Kompression nach wie vor immer durch den Punkt C, der des flüssigen Teils daher durch den Punkt A der nämlichen Isotherme charakterisiert. C heißt der Sättigungspunkt der gasförmigen Kohlensäure. Bei dem ganzen isothermen Kompressionsvorgang besteht die einzige Änderung darin, daß sich immer mehr Dampf niederschlägt, während die inneren Zustände der beiden Teile der Substanz (Druck, Temperatur, spezifische Volumina) während des ganzen Kondensationsprozesses immer durch die nämlichen Punkte A und C dargestellt werden. Schließlich, wenn aller Dampf kondensiert ist, befindet sich die ganze Substanz im flüssigen Zustand A, verhält sich also nun wieder homogen. Die weitere isotherme Kompression ergibt dann wieder Zunahme der Dichtigkeit und Steigerung des Druckes längs der Isotherme, wobei auch der Punkt α der Figur überschritten wird. Auf dieser Seite ist, wie aus der Figur zu erkennen, die Isotherme viel steiler als auf der andern, d. h. die Kompressibilität viel geringer.

Bisweilen gelingt es bei der Kompression eines Dampfes, die Isotherme über den Punkt C hinaus nach γ hin eine Strecke weit zu verfolgen und sogenannten übersättigten Dampf herzustellen. Man erhält aber dann nur mehr oder weniger labile Gleichgewichtszustände, wie sich daraus zu erkennen gibt, daß bei minimalen Störungen des Gleichgewichts eine plötzliche Kondensation, also ein sprungweiser Übergang in den stabilen Zustand erfolgen kann. Immerhin erhält durch das Studium der übersättigten Dämpfe auch das theoretische Stück der Isotherme zum Teil eine unmittelbare Bedeutung.

§ 28. Nach dem Gesagten besitzt jede Isotherme, die für gewisse Werte von p 3 reelle Volumina zuläßt, zwei bestimmte Stellen A und C, die den Zustand der Sättigung angeben. Ihre Lage läßt sich aus der Zeichnung der Isotherme nicht ohne weiteres ersehen. Doch führen die Sätze der Thermodynamik zu einer einfachen Konstruktion dieser Punkte, die im vierten Abschnitt (§ 172) abgeleitet werden wird. Je höher die Temperatur genommen wird, um so mehr schrumpft das Gebiet der Geraden zusammen, welche die Isothermen in 3 reellen Punkten schneiden, und um so näher rücken sich diese 3 Punkte. Den Übergang zu den hyperbelähnlichen Isothermen, welche von jeder zur Abszissenachse Parallelen nur in einem Punkt geschnitten werden, bildet eine bestimmte Isotherme, für welche jene 3 Schnittpunkte in einen einzigen zusammenfallen. Dieser Punkt stellt also einen Wendepunkt der Isotherme vor, in welchem die Tangente der Kurve parallel der Abszissenachse verläuft. Es ist der k r i t i s c h e Punkt K

der Substanz (s. Figur), er bezeichnet die kritische Temperatur, das kritische spezifische Volumen, und den kritischen Druck; für ihn wird der gesättigte Dampf mit seinem Niederschlag identisch. Oberhalb der kritischen Temperatur und oberhalb des kritischen Druckes gibt es überhaupt keine Kondensation, wie leicht aus der Figur zu ersehen. Daher mußten alle Versuche scheitern, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu kondensieren, solange die Temperatur nicht unter die kritische Temperatur, die bei diesen Substanzen sehr tief liegt, erniedrigt wurde.

§ 29. Man sieht aus der Figur 1 auch, daß es gar keine bestimmte Grenze gibt zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustand, da man leicht aus dem Bereich der entschieden gasförmigen Zustände, z. B. vom Punkte C aus, auf einer Kurve, die um den kritischen Punkt oben herumführt, in das Gebiet der entschieden flüssigen Zustände, z. B. nach A, kommen kann, ohne irgendwo einen gesättigten Zustand zu überschreiten. Man erwärme z. B. den Dampf bei konstantem Volumen über die kritische Temperatur hinaus, und kühle ihn hierauf bei konstant gehaltenem Druck bis unter das kritische Volumen ab. Dann tritt niemals Kondensation ein, und doch befindet man sich schließlich im Gebiet der unzweifelhaft flüssigen Zustände. Die frühere prinzipielle Unterscheidung zwischen Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen muß daher als nicht mehr durchführbar fallen gelassen werden.

Auch der in neuerer Zeit gemachte Vorschlag, diejenigen Zustände, welche einer höheren Temperatur als der kritischen angehören, als gasförmig, die übrigen dagegen als dampfförmig oder flüssig zu bezeichnen, je nachdem sie in der Figur 1 rechts oder links von den theoretischen Gebieten liegen, hat gewisse Unzuträglichkeiten im Gefolge, da hierdurch namentlich eine Grenze einerseits zwischen Flüssigkeit und Gas, andererseits zwischen Dampf und Gas festgesetzt wird, die keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat. Denn das Überschreiten der kritischen Temperatur bei einem anderen als dem kritischen Druck unterscheidet sich in keiner wesentlichen Hinsicht von dem Überschreiten irgendeiner anderen Temperatur.

§ 30. Der kritische Punkt läßt sich leicht aus der allgemeinen Zustandsgleichung berechnen. Denn für ihn gelten nach § 28 die Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0,$$

von denen die erste besagt, daß die Tangente der Isotherme in K parallel der Abszissenachse verläuft, die zweite, daß die Isotherme in K einen Wendepunkt besitzt.

Legt man die van der Waalssche Zustandsgleichung (12) zugrunde, so ergibt sich hiernach für den kritischen Punkt:

$$T_k = \frac{8\alpha}{27\beta R}, \qquad p_k = \frac{\alpha}{27\beta^2}, \qquad v_k = 3\beta,$$

also für Kohlensäure nach den mitgeteilten Zahlen:

$$T_k = 305 = 273^\circ + 32^\circ, \quad p_k = 61,2\text{Atm.}, \quad v_k = 0,0069,$$

und im absoluten Maß $v_k = 0,0069 \cdot 506 = 3,49 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$.

Statt der 3 Konstanten α, β und R kann man auch die 3 Konstanten T_k, p_k und v_k in die Zustandsgleichung einführen; dann treten in derselben außer den Variabeln T, p und v nur die Konstanten T_k, p_k und v_k auf. Da nun die Einheiten, in denen die Temperatur, der Druck und das Volumen gemessen werden, voneinander ganz unabhängig sind, so folgt, daß nur die Verhältnisse der Größen T und T_k, p und p_k, v und v_k in der Zustandsgleichung vorkommen können, oder mit anderen Worten, daß, wenn man diese Verhältnisse einführt:

$$\frac{T}{T_k} = \tau, \qquad \frac{p}{p_k} = \pi, \qquad \frac{v}{v_k} = \varphi,$$

(„reduzierte" Temperatur, „reduzierter" Druck, „reduziertes" Volumen), die Zustandsgleichung außer den Variabeln τ, π und φ gar keine auf die spezielle Natur der Substanz bezügliche Konstante mehr enthält. In der Tat findet man auf die angegebene Weise für die van der Waalssche Zustandsgleichung:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}\,.$$

Für $\tau = 1$ und $\varphi = 1$ ist natürlich $\pi = 1$. Dieses Gesetz, nach welchem die auf die reduzierten Werte von Temperatur, Druck und Volumen bezogene Zustandsgleichung für sämtliche Gase die nämliche ist, heißt das „Gesetz der übereinstimmenden Zustände". Es ist nach dem Gesagten nicht allein der van der Waalsschen, sondern überhaupt jeder Zustandsgleichung eigentümlich, in welcher nicht mehr als 3 auf die Natur der Substanz bezügliche Konstante auftreten. Doch gilt das Gesetz in Wirklichkeit nur in gewisser Annäherung, was vom molekularkinetischen Standpunkt aus deshalb einleuchten muß, weil es keine einzige Substanz gibt, die bei allen Temperatur- und Volumenänderungen im chemischen Sinne absolut einheitlich bleibt. (Vergl. unten § 33.)

§ 30a. Legt man die vierkonstantige CLAUSIUSsche Zustandsgleichung (12a) zugrunde, so ergibt sich für den kritischen Punkt:

$$T_k^2 = \frac{8c}{27(a+b)R}, \qquad p_k^2 = \frac{cR}{216(a+b)^3}, \qquad v_k = 3a + 2b,$$

also für Kohlensäure nach den mitgeteilten Zahlen:

$$T = 304 = 273^\circ + 31^\circ, \quad p = 77 \text{ Atm.}, \quad v = 2,27 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Diese Zahlen liegen den gemessenen Werten $T_k = 273^\circ + 31^\circ$, $p_k = 73$ Atm., $v_k = 2,22 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$ merklich näher als die obigen VAN DER WAALSschen.

§ 31. Auch bezüglich des Überganges aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand lassen sich dieselben Betrachtungen anstellen wie für den aus dem gasförmigen in den flüssigen; auch hier kann man das System der Isothermen zeichnen und „theoretische“ Gebiete der Isothermen konstatieren. In der Tat gibt es ja gewisse Erscheinungen, wie z. B. die Unterkühlung einer Flüssigkeit, die auf die Existenz mehr oder minder labiler flüssiger Zustände hinweisen.

Die vollkommenste Zustandsgleichung wäre eine solche, welche zugleich den gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand umfaßte. Die Aufstellung derselben ist aber bis jetzt noch für keine Substanz durchgeführt.

§ 32. Mischungen verschiedener Substanzen. Während sich die Zustandsgleichung einer Mischung idealer Gase, wie wir in § 19 sahen, in einfacher Weise auf die der einzelnen Komponenten zurückführen läßt, ist das bei Mischungen beliebiger Substanzen im allgemeinen nicht mehr der Fall. Nur bei Gasen und Dämpfen gilt, wenigstens mit großer Annäherung, das DALTONsche Gesetz, daß der Gesamtdruck einer Mischung gleich ist der Summe der Einzeldrucke, welche jedes Gas (oder Dampf) ausüben würde, wenn es allein bei derselben Temperatur das ganze Volumen ausfüllte. Dieser Satz gestattet es offenbar, die Zustandsgleichung einer beliebigen Gasmischung anzugeben, falls die der einzelnen Gase bekannt ist, er liefert außerdem auch die Entscheidung der oben § 17 unbeantwortet gelassenen Frage, ob man den einzelnen Gasen in einer Mischung gemeinsamen Druck und verschiedene Volumina, oder ob man ihnen gemeinsames Volumen und verschiedenen Druck zuschreiben muß. Daß die letztere Auffassung die allein zulässige ist, folgt aus der Betrachtung eines Dampfes, der sich weit von dem idealen Gaszustand entfernt: Nehmen wir z. B. eine Mischung atmosphärischer Luft und Wasserdampf bei 0° C unter Atmosphärendruck, so kann man den Wasserdampf unmöglich als unter dem Druck einer

Atmosphäre befindlich annehmen, weil Wasserdampf bei 0° C unter diesem Druck gar nicht existiert. Es bleibt also nur übrig, der Luft und dem Wasserdampf ein gemeinsames Volumen (dasjenige der Mischung) und verschiedene Drucke (Partialdrucke) zuzuschreiben.

Für Mischungen fester und flüssiger Substanzen ist kein allgemein gültiges Gesetz bekannt, welches die Zustandsgleichung auf diejenigen der einzelnen Substanzen zurückführt.

Zweites Kapitel. Molekulargewicht.

§ 33. Es ist im bisherigen immer nur von solchen Zustandsänderungen die Rede gewesen, welche allein die Temperatur, den Druck und die Dichte betreffen, während sie die chemische Natur des betreffenden Stoffes oder der Mischung ganz unberührt lassen. Es kommt aber auch häufig, — und viel häufiger, als man früher annahm — vor, daß durch eine Änderung der Temperatur oder des Druckes auch die chemische Beschaffenheit einer Substanz geändert wird. Daß auch vom thermodynamischen Standpunkt aus ein prinzipieller Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Änderungen einer Substanz, der einen kontinuierlichen Übergang von den einen zu den andern ausschließt, konstatiert werden muß, ist im Lauf der neueren Entwicklung der Thermodynamik immer deutlicher hervorgetreten (vgl. § 42f. und § 238), wenn es sich auch bis jetzt als unmöglich gezeigt hat, ein für alle Fälle geeignetes praktisches Unterscheidungsmerkmal aufzustellen. Denn wie auffallend auch oft die chemischen Änderungen sich von den physikalischen abheben, entweder durch die Plötzlichkeit und Heftigkeit ihres Verlaufes oder durch irgend welche augenfällige Diskontinuitäten (Wärmeerzeugung, Änderungen der Farbe und anderer Eigenschaften), so gibt es doch andererseits zahlreiche Prozesse unzweifelhaft chemischer Natur, z. B. Dissoziationsvorgänge, die sich, wenigstens dem äußeren Anschein nach, vollkommen stetig und verhältnismäßig langsam abspielen. Es ist eine der Hauptaufgaben der physikalischen Chemie, diesen prinzipiellen Unterschied möglichst klar herauszuarbeiten.

§ 34. Das eigentümliche Merkmal aller chemischen Umwandlungen ist, daß sie nach konstanten Gewichtsverhältnissen erfolgen. Daher kann man als charakteristischen Ausdruck für die Natur der Reaktionen einer chemisch homogenen Substanz, sei sie ein Element oder eine Verbindung, eine Gewichts-(richtiger Massen-)größe benutzen: das Äquivalentgewicht. Für irgendein bestimmtes Element setzt man das Äquivalentgewicht willkürlich fest, z. B. für Wasserstoff = 1 g, und findet dann für ein anderes

Element, z. B. Sauerstoff, das zugehörige Äquivalentgewicht als diejenige Gewichtsmenge, welche sich mit 1 g Wasserstoff chemisch verbindet. Die Gewichtsmenge der entstandenen Verbindung ist dann zugleich auch das Äquivalentgewicht derselben. So fortschreitend gelangt man leicht zu Werten des Äquivalentgewichts für alle chemisch homogenen Stoffe, auch für solche Elemente, die sich gar nicht direkt mit Wasserstoff verbinden, da immer eine Anzahl von Elementen aufgefunden werden kann, welche sich sowohl mit dem fraglichen Element als auch mit Wasserstoff verbinden und so den Übergang zwischen beiden vermitteln.

Das Gesamtgewicht eines chemisch homogenen Körpers dividiert durch sein Äquivalentgewicht, heißt die im Körper enthaltene Zahl der Äquivalentgewichte oder Äquivalente. Daher kann man auch sagen: Bei jeder chemischen Umsetzung reagieren gleichviel Äquivalente der verschiedenen Stoffe aufeinander.

§ 35. Indessen leidet diese Definition an einem Mangel. Denn zwei Elemente können häufig mehr als eine einzige Verbindung miteinander eingehen, und dadurch wird die Größe des Äquivalentgewichts mehrdeutig. Doch zeigt die Erfahrung, daß in einem solchen Falle die verschiedenen möglichen Gewichtsverhältnisse immer einfache Multipla oder Submultipla eines bestimmten Verhältnisses sind. Daher reduziert sich die Vieldeutigkeit in dem Wert des Äquivalentgewichts auf einen einfachen ganzzahligen Faktor im Zähler oder Nenner dieser Größe, und man muß den Schlußsatz des vorigen Paragraphen, daß gleichviel Äquivalente aufeinander reagieren, dahin verallgemeinern, daß die Äquivalente nach einfachen ganzzahligen Verhältnissen aufeinander reagieren.[1] So z. B. verbinden sich 16 Gewichtsteile Sauerstoff mit 28 Gewichtsteilen Stickstoff zu Stickstoffoxydul, oder mit 14 Teilen zu Stickstoffoxyd, oder mit $9\frac{1}{3}$ Teilen zu Salpetrigsäureanhydrid, oder mit 7 Teilen zu Untersalpetersäure, oder mit $5\frac{3}{5}$ Teilen zu Salpetersäureanhydrid, so daß man, wenn das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs zu 16 angenommen wird, dem Stickstoff jede beliebige der obigen Zahlen als Äquivalentgewicht zuschreiben kann. Dieselben stehen aber in einfachen rationalen Verhältnissen,

[1] Wenn diese ganzen Zahlen beliebig groß sein könnten, so wäre das Äquivalentgewicht im Grunde eine stetig veränderliche Größe; denn man kann jede Größe mit beliebiger Annäherung durch das Verhältnis zweier ganzer Zahlen ausdrücken. Dann könnte der Wert des Äquivalentgewichts aus den aufeinander reagierenden Gewichtsmengen überhaupt nicht definiert werden, und die ganze obige Betrachtung wäre illusorisch. Die Unstetigkeit in der Veränderlichkeit des Äquivalentgewichts ist also charakteristisch für die chemische Natur eines Stoffes, im Gegensatz zu seinen physikalischen Eigenschaften; ja man kann kurz zusammenfassend geradezu sagen, daß physikalische Veränderungen stetig, chemische dagegen unstetig verlaufen. Daher rechnet auch die Physik vorwiegend mit stetig veränderlichen Größen, die Chemie dagegen vorwiegend mit ganzen Zahlen.

da

$$28 : 14 : 9\tfrac{1}{3} : 7 : 5\tfrac{3}{5} = 60 : 30 : 20 : 15 : 12.$$

§ 36. Die durch die letzte Zahlenreihe illustrierte Unbestimmtheit in der Definition der für den Stickstoff charakteristischen Gewichtsgröße wird nun dadurch beseitigt, daß man aus ihr eine bestimmte Zahl herausgreift und sie als Molekulargewicht des Stickstoffs bezeichnet. In der Definition des Molekulargewichts als einer ganz bestimmten, nur von dem eigenen Zustand einer Substanz abhängigen, von etwaigen chemischen Umsetzungen mit anderen Stoffen aber unabhängigen Größe, liegt eine der wichtigsten und fruchtbarsten Errungenschaften, welche die theoretische Chemie aufzuweisen hat. Dieselbe läßt sich allerdings bis jetzt nur für spezielle Fälle exakt aussprechen, nämlich für ideale Gase und für verdünnte Lösungen. Da der letztere Fall sich, wie in der Folge gezeigt werden wird, mittels der Thermodynamik als durch den ersten mitbestimmt darstellen läßt, so haben wir es hier nur mit jenem zu tun.

Die Definition des Molekulargewichts für ein chemisch homogenes ideales Gas wird ermöglicht durch den weiteren Erfahrungssatz, daß die idealen Gase sich nicht nur, wie überhaupt alle Stoffe, nach einfachen Äquivalentzahlen, sondern auch, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck genommen, nach einfachen Volumenverhältnissen verbinden (Gay Lussac). Daraus folgt sogleich, daß die in gleichen Volumina verschiedener Gase enthaltenen Äquivalentzahlen in einfachen Verhältnissen stehen. Die Werte dieser Verhältnisse schwanken aber, gemäß der beschriebenen Willkür in der Wahl des Äquivalentgewichts.

Diese Willkür wird nun beseitigt durch die Definition des Molekulargewichts. Setzt man nämlich diese Verhältnisse allgemein $= 1 : 1$, d. h. stellt man die Bedingung auf, daß die Zahlen der in gleichen Gasvolumina enthaltenen Äquivalente einander gleich sind, so trifft man damit eine spezielle Auswahl unter den verschiedenen Möglichkeiten, und erhält so ein bestimmtes Äquivalentgewicht für jedes Gas, das nun als Molekulargewicht des Gases bezeichnet wird, und ebenso für eine gegebene Gasmenge durch Division des Gesamtgewichts durch das Molekulargewicht eine bestimmte Äquivalentzahl, welche die Anzahl[1] der in der Gasmenge enthaltenen Moleküle genannt wird. In gleichen Volumina besitzen also alle idealen Gase gleich viel Moleküle (Avogadro). Daher werden in chemisch homogenen Gasen die Verhältnisse der Molekulargewichte direkt durch die in gleichen Volumina

[1]Dies braucht natürlich keine ganze Zahl zu sein, da es sich hier nicht um die wirklichen Moleküle im Sinne der atomistischen Theorie, sondern um die in willkürlicher Einheit definierten gr-Moleküle oder „Mole“ handelt.

enthaltenen Massen, d. h. durch die Dichten, gegeben. Das Verhältnis der Dichten ist gleich dem Verhältnis der Molekulargewichte. Nennen wir also m_1 und m_2 die Molekulargewichte zweier idealer Gase, so ist nach § 11:

$$m_1 : m_2 = \frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2}. \tag{12b}$$

§ 37. Setzt man das Molekulargewicht des Wasserstoffs $= m_H$, so ist mithin das Molekulargewicht irgend eines chemisch homogenen Gases gleich dem Produkte von m_H und der spezifischen Dichte des Gases, bezogen auf Wasserstoffgas (§ 11). Folgende Tabelle enthält für einige Gase und Dämpfe die spezifischen Dichten, bezogen auf Wasserstoff, in abgerundeten Zahlen, und das Molekulargewicht.

	Spezifische Dichte	Molekulargewicht
Wasserstoff	1	$1\ m_H$
Sauerstoff	16	$16\ m_H$
Stickstoff	14	$14\ m_H$
Wasserdampf	9	$9\ m_H$
Ammoniak	$8\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}\ m_H$
Stickstoffoxydul	22	$22\ m_H$
Stickstoffoxyd	15	$15\ m_H$

Mit Hilfe dieser Tabelle läßt sich nun die Frage, wie sich das Molekulargewicht einer Verbindung aus den Molekulargewichten seiner Elemente zusammensetzt, vollständig eindeutig beantworten.

Da Wasserdampf sich nach der Analyse aus 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 8 Gewichtsteilen Sauerstoff zusammensetzt, so besteht das Molekül $9\,m_H$ des Wasserdampfes notwendig aus m_H Gewichtsteilen Wasserstoff und $8\,m_H$ Gewichtsteilen Sauerstoff, d. h. nach der Tabelle aus einem Molekül Wasserstoff und einem halben Molekül Sauerstoff. Da ferner Ammoniak sich nach der Analyse aus 1 Gewichtsteil Wasserstoff und $4\frac{2}{3}$ Gewichtsteilen Stickstoff zusammensetzt, so besteht das Molekül $8\frac{1}{2}\,m_H$ des Ammoniak notwendig aus $1\frac{1}{2}\,m_H$ Gewichtsteilen Wasserstoff und aus $7\,m_H$ Gewichtsteilen Stickstoff, d. h. nach der Tabelle aus $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasserstoff und einem halben Molekül Stickstoff. Da ferner Stickstoffoxydul sich nach der Analyse aus 16 Gewichtsteilen Sauerstoff und 28 Gewichtsteilen Stickstoff zusammensetzt, so besteht das Molekül $22\,m_H$ des Stickstoffoxyduls notwendig aus $8\,m_H$ Gewichtsteilen Sauerstoff und $14\,m_H$ Gewichtsteilen Stickstoff, d. h. nach der Tabelle aus einem halben Molekül Sauerstoff und einem ganzen Molekül Stickstoff. In derselben Weise fortfahrend kann man auf Grund des Avogadroschen Gesetzes für jedes chemisch homogene Gas, dessen Dichte und chemische Zusammensetzung bekannt ist, den Aufbau

des Moleküls aus den Molekülen der Elemente in ganz bestimmten Zahlen angeben.

§ 38. Die kleinste Gewichtsmenge eines chemisch einfachen Stoffes, welche in den Molekülen der Verbindungen des Stoffes vorkommt, nennt man ein Atom. Daher heißt ein halbes Molekül Wasserstoff ein Atom Wasserstoff: H, ebenso ein halbes Molekül Sauerstoff ein Atom Sauerstoff: O, und ein halbes Molekül Stickstoff ein Atom Stickstoff: N. Das Molekül jedes dieser Elemente besteht also aus zwei Atomen: H_2, O_2 und N_2. Bei Quecksilber z. B. dagegen ist das Atom gleich dem ganzen Molekül, weil in den Molekülen der Quecksilberverbindungen immer nur ganze Moleküle des Quecksilberdampfes vorkommen. Um zu bestimmten Zahlenwerten für die Atom- und Molekulargewichte zu gelangen, ist es noch nötig, das Atomgewicht eines einzelnen beliebig herausgegriffenen Elements nach Willkür zu fixieren. Früher setzte man allgemein $\mathrm{H} = 1$, und daher $\mathrm{O} = 16$. Nachdem sich aber gezeigt hat, daß das Verhältnis der Äquivalentgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff nicht genau 16, sondern etwa $15,87$ beträgt, ist es mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Sauerstoffverbindungen der meisten Elemente viel genauer analysiert sind als die Wasserstoffverbindungen, üblich geworden, von dem Atomgewicht des Sauerstoffs $\mathrm{O} = 16$ als Definition auszugehen. Dann wird das Molekulargewicht des Sauerstoffs:

$$\mathrm{O}_2 = 32 = 15,87\, m_H.$$

Daraus folgt das Molekulargewicht des Wasserstoffs:

$$m_H = \frac{32}{15,87} = 2,016 = \mathrm{H}_2$$

und das Atomgewicht des Wasserstoffs: $\mathrm{H} = 1,008$.

Die Molekulargewichte der obigen Tabelle werden dann:

Wasserstoff	2,016	$= H_2$
Sauerstoff	32,00	$= O_2$
Stickstoff	28,02	$= N_2$
Wasserdampf	18,02	$= H_2O$
Ammoniak	17,03	$= H_3N$
Stickstoffoxydul	44,02	$= N_2O$
Stickstoffoxyd	30,01	$= NO$

§ 39. Allgemein ist also das Molekulargewicht eines chemisch homogenen Gases gleich $2,016$ mal seiner spezifischen Dichte bezogen auf Wasserstoff, oder gleich 32 mal seiner spezifischen Dichte bezogen auf Sauerstoff. Umgekehrt läßt sich, wenn das Molekulargewicht m eines Gases bekannt

ist, seine spezifische Dichte und somit auch die Konstante C in der Zustandsgleichung (5) angeben. Bezeichnet man die auf Sauerstoff bezüglichen Größen mit dem Index 0, so ist nach der Gleichung (12b) in § 36:

$$C = \frac{m_0 C_0}{m}. \tag{13}$$

Nun ist $m_0 = 32$, während die Konstante C_0 sich aus der Dichte des Sauerstoffs bei $0°$ C und Atmosphärendruck berechnet. Denn hierfür ist nach der Tabelle § 11:

$$\frac{1}{v_0} = 0,001\,4291,$$
$$p = 1013250 \quad (§\,7),$$
$$T = 273.$$

Mithin

$$C_0 = \frac{pv_0}{T}$$

und nach (13)

$$C = \frac{m_0}{m}\,\frac{pv_0}{T}$$

oder:

$$C = \frac{32 \cdot 1013250}{m \cdot 273 \cdot 0,001\,4291} = \frac{83110000}{m} = \frac{m_0 C_0}{m}\,.$$

Von dem Molekulargewicht des Wasserstoffs ausgehend erhält man für mC eine nur unwesentlich größere Zahl.

Setzt man zur Abkürzung die Zahl

$$8,315 \cdot 10^7 = R, \tag{13a}$$

so ist mithin die allgemeine Zustandsgleichung eines idealen chemisch homogenen Gases mit dem Molekulargewicht m:

$$p = \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{v}, \tag{14}$$

worin R von der Natur des Gases unabhängig ist und daher gewöhnlich als die „absolute Gaskonstante" bezeichnet wird. Mit Hilfe von R kann man also auch das Molekulargewicht m direkt aus der Zustandsgleichung ableiten, da

$$m = \frac{R}{C}\,. \tag{15}$$

Führt man in (14) statt des spezifischen Volumens v die Masse M und das Volumen V ein, so ergibt sich:

$$V = \frac{RT}{p} \cdot \frac{M}{m}.$$

Nun ist aber $\frac{M}{m}$ die Zahl der im Gase enthaltenen Moleküle:

$$\frac{M}{m} = n,$$

folglich

$$V = \frac{RT}{p} \cdot n,$$

d. h. das Volumen eines Gases bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur hängt nur von der Anzahl der darin enthaltenen Moleküle, im übrigen aber gar nicht von der Natur des Gases ab, wie es der Satz von Avogadro verlangt.

§ 40. In einer Mischung von chemisch homogenen Gasen mit den Molekulargewichten m_1, $m_2, \ldots$ ist nach (9) das Verhältnis der Partialdrucke:

$$p_1 : p_2 : \ldots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \ldots$$

Da aber nach (15):

$$C_1 = \frac{R}{m_1}, \quad C_2 = \frac{R}{m_2}, \ldots$$

so ist dies Verhältnis:

$$p_1 : p_2 : \ldots = \frac{M_1}{m_1} : \frac{M_2}{m_2} : \ldots = n_1 : n_2 : \ldots$$

d. h. das Verhältnis der Partialdrucke gibt zugleich das Verhältnis der in der Mischung enthaltenen Molekülzahlen n_1, $n_2, \ldots$ an. Ferner ist nach (10)

$$V = \frac{(C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots) T}{p}$$

$$V = \frac{RT}{p} \left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \ldots \right)$$

$$V = \frac{RT}{p} (n_1 + n_2 + \ldots) = \frac{RT}{p} \cdot n, \tag{16}$$

d. h. das Volumen der Mischung bestimmt sich aus der Gesamtzahl n der in der Mischung enthaltenen Moleküle genau ebenso wie bei einem chemisch homogenen Gas.

§ 41. Dagegen kann man offenbar nicht von einem Molekulargewicht der Mischung sprechen, sondern höchstens von einem „scheinbaren“ oder „mittleren“ Molekulargewicht, indem man darunter dasjenige Molekulargewicht versteht, welches ein chemisch homogenes Gas haben würde, wenn es in derselben Masse dieselbe Molekülzahl wie die Mischung enthielte. Bezeichnen wir das scheinbare Molekulargewicht mit m, so ist die Molekülzahl

$$\frac{M_1 + M_2 + \dots}{m} = \frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots$$

folglich

$$m = \frac{M_1 + M_2 + \dots}{\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots}.$$

Daraus berechnet sich z. B. das scheinbare Molekulargewicht der Luft folgendermaßen. Da $m_1 = O_2 = 32$, $m_2 = N_2 = 28$, $M_1 : M_2 = 0,30$ nach § 20, so ist

$$m = \frac{0,3 + 1}{\frac{0,3}{32} + \frac{1}{28}} = 28,9$$

etwas größer als das Molekulargewicht des Stickstoffs.

§42. Ergibt somit die Zustandsgleichung für jedes ideale Gas, sei es chemisch homogen oder nicht, nach (16) unmittelbar die Gesamtzahl der darin enthaltenen Moleküle, so liefert sie, wie schon § 19 hervorgehoben wurde, kein Mittel, um zu entscheiden, ob die Moleküle gleichartig sind oder nicht. Bei der Untersuchung dieser Frage ist man auf andere Methoden angewiesen, von denen aber keine in allen Fällen praktisch brauchbar ist. Häufig führt die Beobachtung der Diffusion, namentlich durch eine poröse oder noch besser semipermeable Wand zum Ziele, indem die einzelnen Gase einer Mischung sich durch ihre ungleiche Diffusionsgeschwindigkeit, die bei semipermeablen Wänden bis auf Null herabsinken kann, voneinander trennen und so die chemische Inhomogenität der Substanz verraten. Oft gibt auch die Entstehungsgeschichte des Gases unmittelbaren Aufschluß über seine chemische Beschaffenheit. Eine prinzipielle Definition für ein chemisch homogenes Gas liefert erst der Ausdruck der Entropie, § 237.

§ 43. Wenn ein Gas oder ein Dampf den für ideale Gase gültigen Gesetzen nicht folgt, mit anderen Worten: wenn es eine von der Temperatur oder dem Druck abhängige spezifische Dichte besitzt, so kann man dennoch die Avogadrosche Definition des Molekulargewichts zur Anwendung bringen und nach Gleichung (16) setzen: $n = \frac{pV}{RT}$; nur ergibt sich dann offenbar keine konstante, sondern eine von dem augenblicklichen Zustand der Substanz

abhängige Molekülzahl n. Man steht also hier vor der Wahl, für diesen Fall entweder eine veränderliche Molekülzahl anzunehmen, oder aber die Avogadrosche Definition für die Molekülzahl überhaupt nicht anzuwenden, mit anderen Worten: die Ursache der Abweichung von dem idealen Gaszustand entweder in chemischen oder in physikalischen Umständen zu suchen. Nach der letzteren Anschauung bleibt die chemische Natur des Gases erhalten, also die Moleküle auch bei veränderter Temperatur und verändertem Druck dieselben, sie unterliegen nur einer komplizierteren Zustandsgleichung als der Boyle-Gay-Lussacschen, z. B. der van der Waalsschen oder der Clausiusschen. Wesentlich davon verschieden ist aber die andere Auffassung, nach welcher ein Gas, das Abweichungen von den Gesetzen idealer Gase zeigt, nichts anderes ist als eine Mischung mehrerer verschiedener Molekülarten (bei Untersalpetersäure N_2O_4 und NO_2, bei Phosphorpentachlorid PCl_5, PCl_3 und Cl_2), deren Volumen in jedem Augenblick genau den durch die Gesamtzahl der Moleküle für eine Mischung idealer Gase nach Gleichung (16) bestimmten Wert besitzt und sich bei einer Änderung der Temperatur und des Druckes nur deshalb nicht wie bei einem idealen Gase ändert, weil durch gleichzeitige chemische Umsetzungen die verschiedenartigen Moleküle zum Teil ineinander übergehen und dadurch ihre Gesamtzahl stetig ändern. Diese Anschauung hat sich bisher am fruchtbarsten in allen den Fällen erwiesen, wo es sich um bedeutende Änderungen der Dichten handelt, um die sogenannten abnormen Dampfdichten, und dies namentlich dann, wenn die spezifische Dichte des Dampfes jenseits eines gewissen Temperatur- oder Druckintervalls wieder konstant wird. Dann ist nämlich die chemische Umsetzung vollständig geworden und die Moleküle verändern sich nicht mehr. So z. B. verhält sich Bromwasserstoffamylen sowohl unterhalb 160° als auch oberhalb 360° wie ein ideales Gas, doch im letzteren Zustand mit halber Dichte, entsprechend einer Verdoppelung der Molekülzahl:

$$C_5H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr.$$

Sind aber die Abweichungen von den Gesetzen idealer Gase unbedeutend, so schiebt man sie gewöhnlich auf physikalische Ursachen, wie bei Wasserdampf und Kohlensäure, und faßt sie als Vorboten der Kondensation auf. Eine prinzipielle Trennung der chemischen von den physikalischen Einflüssen und damit eine Vervollständigung der Definition des Molekulargewichts für alle variablen Dampfdichten läßt sich zurzeit praktisch noch nicht durchführen; so könnte man die Zunahme der spezifischen Dichte, welche viele Dämpfe in der Nähe ihres Kondensationspunktes zeigen, ebensowohl chemischen Vorgängen zuschreiben, nämlich der Bildung von Doppelmolekülen oder

überhaupt von vielfachen Molekülen.[1] In der Tat bestehen über diesen Punkt noch öfters Meinungsverschiedenheiten, wie z. B. beim Molekulargewicht des Schwefeldampfes unterhalb 800°, das gewöhnlich zu $S_6 = 192$, von einigen aber auch gemischt mit Molekülen $S_8 = 256$ und $S_2 = 64$, von anderen noch anders angenommen wird. Im allgemeinen wird man in zweifelhaften Fällen am sichersten gehen, die Frage einstweilen noch offen zu lassen und sowohl physikalische als auch chemische Veränderungen als Ursache der Abweichungen von den Gasgesetzen anzunehmen. Nur so viel — und dies ist ein wichtiger Punkt, von dem wir später Gebrauch machen müssen — läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß bei geringen Dichten die physikalischen Einflüsse hinter den chemischen immer mehr zurücktreten werden. Denn nach allen Erfahrungen nähern sich alle Gase mit abnehmender Dichte dem idealen Zustand (§ 21).

Drittes Kapitel. Wärmemenge.

§ 44. Taucht man zwei gleich schwere Stücke von Eisen und von Blei, beide auf 100° erhitzt, in zwei gehörig isolierte, ganz gleiche Gefäße mit gleichviel Wasser von 0° ein, und wartet für jedes Gefäß den Zustand des Wärmegleichgewichts ab, so zeigt das Gefäß mit dem Eisenstück eine bedeutend größere Temperaturerhöhung als das mit dem Bleistück. Umgekehrt wird ein Wasserbad von 100° durch ein Eisenstück von 0° bedeutend stärker abgekühlt, als durch ein gleich schweres Bleistück von 0°. Man unterscheidet daher zwischen Temperatur und W ä r m e m e n g e, und nimmt als Maß der von einem Körper bei seiner Abkühlung abgegebenen Wärmemenge diejenige Temperaturerhöhung, welche ein mit dem sich abkühlenden Körper in Berührung gebrachter Normalkörper (Wasser) erfährt, vorausgesetzt, daß andere Ursachen der Temperaturänderung, wie Kompression, ausgeschlossen sind. Zugleich setzt man dabei die von dem Körper abgegebene Wärmemenge gleich der von dem Normalkörper aufgenommenen Wärmemenge. Aus dem oben beschriebenen Experiment folgt dann, daß ein Eisenstück bei Abkühlung um ein bestimmtes Temperaturintervall eine größere (etwa die vierfache) Wärmemenge abgibt als ein Bleistück von gleichem Gewicht, und umgekehrt, daß das Eisen zu einer bestimmten Temperaturerhöhung der Zufuhr einer entsprechend größeren Wärmemenge bedarf als das Blei.

§ 45. Als Wärmeeinheit galt früher allgemein diejenige Wärmemenge,

[1] So z. B. hat W. Nernst (Verhandlungen der Deutschen Phys. Ges. 11, S. 313, 1909) die Zustandsgleichung des Wasserdampfes auf die Bildung von Doppelmolekülen $(H_2O)_2$ zurückgeführt.

welche einem Gramm Wasser zuzuführen ist, um es von 0° auf 1° zu erwärmen (Nullpunktskalorie). Dieselbe ist nahezu gleich derjenigen, welche 1 g Wasser von beliebiger Temperatur um 1° erwärmt. Seitdem aber die kalorimetrischen Messungen sich so weit verfeinert haben, daß man den Einfluß der Anfangstemperatur des Wassers berücksichtigen muß, wird häufiger die Kalorie als diejenige Wärmemenge definiert, welche 1 g Wasser von 14,5° auf 15,5° erwärmt. Dieselbe ist etwa 1,008 mal kleiner als die Nullpunktskalorie. Endlich spricht man auch von der „mittleren Kalorie“ als dem hundertsten Teil derjenigen Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 0° auf 100° erwärmt, und welche ungefähr ebensogroß ist wie die 15°-Kalorie. Jeder dieser sogenannten „kleinen“ Kalorien entspricht eine „große“ Kalorie, welche sich auf 1 kg Wasser bezieht, also den 1000fachen Wert hat.

§ 46. Das Verhältnis der von einem Körper aufgenommenen Wärmemenge Q zu der durch sie bewirkten Temperaturerhöhung $T' - T = \Delta T$ heißt die mittlere Wärmekapazität des Körpers zwischen den Temperaturen T und T'

$$\frac{Q}{\Delta T} = C_m.$$

Die auf 1 g einer Substanz bezogene Wärmekapazität heißt die spezifische Wärme der Substanz:

$$c_m = \frac{C_m}{M} = \frac{Q}{M \cdot \Delta T} = \frac{q}{\Delta T}.$$

Danach ist die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 1° gleich einer Nullpunktskalorie. Geht man zu unendlich kleinen Temperaturintervallen über, so erhält man die Wärmekapazität eines Körpers bez. die spezifische Wärme einer Substanz bei der Temperatur T:

$$\frac{Q}{dT} = C \qquad \text{und} \qquad \frac{q}{dT} = c,$$

welche im allgemeinen mit der Temperatur veränderlich ist, jedoch für die meisten Substanzen sehr langsam. Daher ist es gewöhnlich gestattet, für die spezifische Wärme bei irgendeiner Temperatur die mittlere spezifische Wärme in einem benachbarten mäßig großen Temperaturintervall zu setzen.

§ 47. Die vorstehende Definition der Wärmekapazität und der spezifischen Wärme bedarf genau genommen noch einer Ergänzung. Denn da der thermodynamische Zustand eines Körpers außer von der Temperatur noch von einer zweiten Variabeln abhängt, etwa dem Druck, so ist die Zustandsänderung, welche mit einer Temperaturerhöhung verbunden ist, noch gar nicht bestimmt, solange nicht angegeben wird, wie sich die

zweite Variable dabei verhält. Nun ist allerdings bei festen Körpern und Flüssigkeiten die Wärmekapazität nahezu unabhängig davon, ob die Erwärmung bei konstantem oder bei veränderlichem äußeren Druck vollzogen wird, weshalb man dort bei der Definition der Wärmekapazität in der Regel keine besondere Bedingung hinsichtlich des Druckes hinzufügt. Bei Gasen aber wird der Wert der Wärmekapazität ganz wesentlich davon beeinflußt, unter welchen äußeren Umständen die Erwärmung erfolgt; daher muß hier die Definition der Wärmekapazität vervollständigt werden durch die Angabe dieser äußeren Umstände. Als Wärmekapazität eines Gases schlechthin gilt die Wärmekapazität bei konstantem Atmosphärendruck, welche der experimentellen Bestimmung am bequemsten zugänglich ist.

§ 48. Die Reduktion der Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe auf die Masseneinheit ist ganz willkürlich und aus dem Umstand entsprungen, daß sich verschiedene Mengen eines Stoffes am bequemsten durch Wägen vergleichen lassen. Man könnte z. B. ebensogut die Wärmekapazitäten auf die Volumeneinheit beziehen. Am rationellsten ist aber die Vergleichung solcher Gewichtsmengen verschiedener Stoffe, welche im Verhältnis der Molekulargewichte bez. Atomgewichte stehen, weil sich hier auf den ersten Blick gewisse Regelmäßigkeiten ergeben. Die so zu vergleichenden Größen erhält man durch Multiplikation der auf 1 g bezogenen Wärmekapazität (der spezifischen Wärme) mit dem Molekulargewicht bez. Atomgewicht, und bezeichnet dann dies Produkt kurz als Molekularwärme bez. Atomwärme.

§ 49. Die Atomwärmen der chemischen Elemente im festen Zustand erweisen sich als nahezu konstant $= 6,3$ (Dulong und Petit) und zwar besonders für Elemente mit hohem Atomgewicht. Strenge Gültigkeit kann dies Gesetz schon deshalb nicht beanspruchen, weil die Wärmekapazität sowohl von der molekularen Konstitution des Elementes (z. B. für Kohle) als auch von der Temperatur abhängt, und zwar letzteres bezeichnenderweise in besonders hohem Grade bei denjenigen Stoffen (Kohle, Bor, Silicium), welche die größten Abweichungen von dem Dulong-Petitschen Gesetze zeigen. Daraus ist zu schließen, daß diesem Gesetz ein allgemeines Naturgesetz zugrunde liegt, dessen Ableitung aber über das Gebiet der allgemeinen Thermodynamik hinausführen würde.

§ 50. Wie die Atomwärmen der Elemente, so zeigen auch die Molekularwärmen der Verbindungen, besonders solche, die eine ähnliche chemische Konstitution aufweisen, gewisse Regelmäßigkeiten. Nach dem Gesetz von F. Neumann, welches später von Regnault und namentlich von Kopp bestätigt wurde, ist die Molekularwärme einer festen Verbindung einfach gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente, indem jedes Element in jeder Verbindung die ihm eigentümliche Atomwärme

behält, mag sie nun dem Dulong-Petitschen Gesetz entsprechend $= 6,3$ sein oder nicht. Doch besitzt auch diese Beziehung nur angenäherte Gültigkeit.

§ 51. Da alle kalorimetrischen Messungen gemäß der in § 44 gegebenen Definition immer nur die Beträge zugeführter oder abgeleiteter Wärmemengen ergeben, so liefern sie durchaus keinen Aufschluß über die Frage nach der Größe der in einem Körper von bestimmter Temperatur im ganzen „enthaltenen“ Wärmemenge. Es würde nämlich widersinnig sein, die in einem Körper von gegebener Temperatur, Dichte usw. enthaltene Wärmemenge etwa gleich der Anzahl der Kalorien zu setzen, welche dem Körper zugeführt werden müssen, um ihn in den betrachteten Zustand zu bringen, ausgehend etwa von einem gewissen Normalzustand. Denn die Größe dieser Zahl würde ganz verschieden ausfallen je nach der Art und Weise, wie der Körper aus dem einen in den andern Zustand gebracht wird. Um z. B. ein Gas von 0° unter Atmosphärendruck auf 100° und 10fachen Atmosphärendruck zu bringen, kann man entweder so verfahren, daß man das Gas zuerst bei konstantem Atmosphärendruck auf 100° erwärmt und dann bei konstant gehaltener Temperatur bis auf den 10fachen Druck komprimiert; oder man kann das Gas zuerst bei 0° isotherm bis zu 10 Atmosphären komprimieren und dann isobar auf 100° erwärmen, oder man kann endlich Kompression und Erwärmung gleichzeitig in ganz beliebig wechselndem Verhältnis vornehmen. In jedem aller dieser unendlich vielfach verschiedenen Fälle erhält man als Gesamtzahl der zugeführten Kalorien eine andere Größe (vgl. die im § 77 ausgeführte Berechnung von Q), so daß man in diesem Sinne gar nicht von einer bestimmten Wärmemenge reden kann, die der Körper aufzunehmen hat, um aus dem alten Zustand in den neuen zu kommen. Will man also die „gesamte in einem Körper enthaltene Wärme“ als eine bestimmte Größe in die Betrachtung einführen (wie das z. B. in der kinetischen Wärmetheorie geschieht, wo die in einem Körper enthaltene Wärme als die lebendige Kraft seiner inneren Bewegungen aufgefaßt wird), so hat man dieselbe jedenfalls anders zu definieren als durch die Summation der dem Körper zugeführten Wärmemengen. Wir werden aber im folgenden dieses Begriffes gar nicht bedürfen und daher auch keine derartige Definition versuchen.

§ 52. Im Gegensatz zu der soeben geschilderten Sachlage mußte die ältere Carnotsche Theorie der Wärme, die von der Auffassung der Wärme als eines unzerstörbaren Stoffes ausging, mit Notwendigkeit zu der Folgerung kommen, daß die in einem Körper enthaltene Wärme lediglich bedingt ist durch die Zahl der von außen aufgenommenen oder nach außen abgegebenen Kalorien. Wird daher ein Körper auf andere Weise als durch Zuleitung von Wärme, z. B. durch Kompression oder durch Reibung, erwärmt, so blieb

nach jener Theorie die im Körper enthaltene Wärme durch einen solchen Vorgang ganz ungeändert, und da doch tatsächlich eine höhere Temperatur entsteht, so war nur die Annahme übrig, daß die Wärmekapazität eines Körpers sich durch Kompression oder Reibung derartig verkleinert, daß die nämliche Wärme in ihm eine bedeutend höhere Temperatur hervorruft, ähnlich wie ein angefeuchteter Schwamm durch Kompression noch feuchter erscheint, obwohl die Menge der aufgesogenen Flüssigkeit dieselbe geblieben ist. Doch schon Rumford und Davy bewiesen durch direkte Versuche, daß geriebene Körper, in denen man doch durch gehörigen Aufwand von Arbeit beliebig viel Wärme erzeugen kann, bei nachträglicher Untersuchung nicht die geringste Änderung ihrer Wärmekapazität zeigen. Auch hat zuerst Regnault durch genaue Messungen festgestellt, daß die Wärmekapazität von Gasen gar nicht oder nur sehr wenig vom Volumen abhängt, sich also auch durch Kompression nicht so stark verkleinern kann, wie es für die Erklärung der Kompressionswärme nach der Carnotschen Theorie notwendig wäre. Endlich haben W. Thomson und Joule durch sorgfältige Versuche gezeigt, daß ein Gas, wenn es sich ohne Überwindung eines äußeren Druckes ausdehnt, keine oder eine sehr kleine Temperaturänderung erfährt (§ 70), weshalb die gewöhnlich bei der Ausdehnung eines Gases beobachtete Abkühlung nicht der Volumenvergrößerung des Gases an sich, sondern der dabei geleisteten mechanischen Arbeit zuzuschreiben ist. Jedes dieser Resultate für sich allein genommen genügt, um den Satz von der Unzerstörbarkeit der Wärme zu widerlegen und so die Haltlosigkeit jener älteren Wärmetheorie darzutun.

§ 53. Während im allgemeinen die Wärmekapazität sich stetig mit der Temperatur ändert, gibt es für jede Substanz bei bestimmtem äußeren Druck gewisse singuläre Temperaturpunkte, für welche mit anderen Eigenschaften auch die Wärmekapazität unstetig wird. In diesen Punkten kommt eine von außen zugeführte Wärmemenge nicht mehr dem ganzen Körper zugute, sondern nur einem Teil desselben, und dient außerdem nicht zur Erhöhung der Temperatur, sondern zur Veränderung des Aggregatzustandes, und zwar zum Schmelzen, Verdampfen oder Sublimieren, je nachdem die Substanz aus dem festen in den flüssigen, oder aus dem flüssigen in den gasförmigen, oder aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht. Erst wenn der ganze Körper bei der nämlichen Temperatur im neuen Aggregatzustand homogen geworden ist, steigt bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur, und es wird wieder eine Wärmekapazität definierbar. Die Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 g einer Substanz aus einem Aggregatzustand in einen andern zu bringen, heißt latente Wärme, speziell Schmelz-, Verdampfungs- oder Sublimationswärme. Bei der Rückkehr in den früheren Aggregatzustand

wird der nämliche Betrag von Wärme wieder frei. Auch die latente Wärme wird, ebenso wie die Wärmekapazität (§ 48), am zweckmäßigsten nicht auf die Masseneinheit, sondern auf das Molekulargewicht bez. Atomgewicht bezogen; ihr Betrag hängt übrigens wesentlich mit ab von den äußeren Bedingungen, unter denen die Umwandlung vollzogen wird (§ 47), und von denen ein konstant gehaltener Druck die wichtigste ist.

§ 54. Ähnlich wie eine Änderung des Aggregatzustandes ist auch jeder Mischungs- oder Lösungsvorgang, sowie jede chemische Umwandlung im allgemeinen von einer größeren oder geringeren, auch nach den äußeren Umständen veränderlichen, Wärmeentwicklung begleitet. Dieselbe wird nach J. Thomsen als die Wärmetönung des betr. Prozesses, speziell als Mischungs-, Lösungs-, Verbindungs-, Dissoziations- usw. Wärme bezeichnet: positiv, wenn Wärme frei oder entwickelt, d. h. nach außen abgegeben wird (exothermische Vorgänge), negativ, wenn Wärme gebunden oder absorbiert, d. h. von außen aufgenommen wird (endothermische Vorgänge).

Zweiter Abschnitt.

Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie.

Erstes Kapitel. Allgemeine Formulierung.

§ 55. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie ist nichts anderes als das Prinzip der Erhaltung der Energie, angewendet auf die Erscheinungen, welche unter Wärmeproduktion oder -absorption verlaufen. Um einen allgemeinen deduktiven Beweis dieses Prinzips zu finden, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder: man stellt sich von vornherein auf den Boden der mechanischen Naturauffassung, d. h. man nimmt an, daß alle Veränderungen der Natur sich zurückführen lassen auf Bewegungen unveränderlicher materieller Punkte, zwischen denen Kräfte wirken, die ein Potential haben. Dann ist das Energieprinzip einfach der aus der Mechanik bekannte Satz der lebendigen Kraft, verallgemeinert auf beliebige Naturvorgänge. Oder aber: — und dieser Weg entspricht der hier eingehaltenen Darstellung — man läßt die Frage nach der Reduktion der Naturvorgänge auf Bewegungen ganz offen und geht allein aus von der durch jahrhundertelange menschliche Arbeit geprüften und in allen Fällen stets aufs neue bewährten Tatsache, daß es auf keinerlei Weise, weder mit mechanischen, noch thermischen, noch chemischen, noch anderen Apparaten möglich ist, ein perpetuum mobile zu bauen, d. h. eine periodisch wirkende Maschine zu konstruieren, durch welche fortdauernd Arbeit oder lebendige Kraft aus nichts gewonnen werden kann. Inwieweit dieser Erfahrungssatz für sich allein genommen, ganz unabhängig von der mechanischen Naturanschauung, dazu dienen kann, das Energieprinzip in seiner Allgemeinheit zu erweisen, soll jedoch an dieser Stelle nicht näher untersucht werden, und zwar namentlich aus dem Grunde, weil die Gültigkeit des Prinzips heutzutage wohl keinem ernsten Widerspruch mehr begegnet. Anders wird es mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie sein, dessen Beweis bei dem heutigen Stande der Forschung nicht leicht sorgfältig genug geführt werden kann, da teils seine Allgemeingültigkeit noch manchmal bestritten, teils seine Bedeutung, auch von seinen Anhängern, noch recht verschieden beurteilt wird.

§ 56. Unter der Energie eines Körpers oder Körpersystems versteht man eine Größe, welche von dem augenblicklichen physikalischen Zustand abhängt, in dem sich das System befindet. Um die Energie eines Systems in einem gegebenen Zustand durch einen bestimmten Zahlenwert ausdrücken zu können, ist aber noch die Fixierung eines gewissen „Normalzustandes" (z. B. 0° C, Atmosphärendruck) desselben Systems notwendig, welche von vornherein ganz nach Willkür erfolgen kann. Dann ist die Energie des Systems in dem gegebenen Zustand, bezogen auf den nach Willkür fixierten Normalzustand, gleich der „Summe der mechanischen Äquivalente aller Wirkungen, die außerhalb des Systems hervorgebracht werden, wenn dasselbe auf irgendeine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht". Man bezeichnet daher die Energie auch kurz als die dem System innewohnende Fähigkeit, äußere Wirkungen hervorzubringen. Ob der Wert der Energie je nach der Art des Überganges in den Normalzustand verschieden ausfällt, darüber enthält diese Definition keinerlei Aussage. Dagegen ist zu ihrer Vervollständigung noch die Angabe dessen notwendig, was man unter dem mechanischen Äquivalent einer äußeren Wirkung zu verstehen hat.

§ 57. Wenn die äußere Wirkung mechanischer Natur ist, wenn sie z. B. in der Hebung eines das betrachtete Körpersystem belastenden Gewichts oder in der Überwindung des Atmosphärendrucks oder in der Erzeugung lebendiger Kraft besteht, so ist das mechanische Äquivalent der hervorgebrachten äußeren Wirkung einfach gleich der mechanischen Arbeit, welche die von dem System ausgeübte Kraft an dem äußeren Körper (Gewicht, Atmosphäre, Geschoß) leistet, positiv, wenn die Verschiebung in der Richtung der vom System ausgeübten Kraft erfolgt, also wenn das Gewicht gehoben, die Atmosphäre zurückgedrängt, das Geschoß fortgeschleudert wird; im entgegengesetzten Falle negativ.

Wenn aber die äußere Wirkung thermischer Natur ist, wenn sie also etwa in einer Erwärmung der umgebenden Körper (Atmosphäre, kalorimetrische Flüssigkeit) besteht, so setzt man das mechanische Äquivalent dieser äußeren Wirkung gleich der Anzahl Kalorien, welche in den umgebenden Körpern die nämliche Erwärmung bewirkt, multipliziert noch mit einer absoluten, nur von den Maßeinheiten der Wärmemenge und der mechanischen Arbeit abhängigen Konstanten, dem sogenannten mechanischen Wärmeäquivalent. Dieser Satz erscheint hier nur als Definition, er gewinnt aber einen tatsächlichen, an der Erfahrung zu prüfenden Inhalt durch das Prinzip der Erhaltung der Energie.

§ 58. Das Prinzip der Erhaltung der Energie besagt, und zwar allgemein und ausschließlich, daß die Energie eines Körpersystems in

einem gegebenen Zustand, bezogen auf einen bestimmten Normalzustand, einen ganz bestimmten Wert hat; oder mit anderen Worten, wenn wir den Wortlaut der Definition der Energie § 56 hier substituieren, daß die Summe der mechanischen Äquivalente aller Wirkungen, die außerhalb des Systems hervorgebracht werden, wenn dasselbe auf irgendeine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht, unabhängig ist von der Art des Überganges. Das System verursacht also beim Übergang in den Normalzustand eine ganz bestimmte Summe mechanisch gemessener Wirkungen, und diese Summe — auch der „Arbeitswert" der äußeren Wirkungen genannt — stellt eben die Energie des Systems dar.

§ 59. Die Gültigkeit des Energieprinzips in der Natur läßt sich also an der Erfahrung dadurch prüfen, daß man ein System aus einem bestimmten Zustand auf verschiedene Weisen in einen zweiten, hier als Normalzustand zu bezeichnenden, Zustand bringt und nun untersucht, ob die dabei jedesmal auftretenden mechanischen Äquivalente der äußeren Wirkungen, berechnet auf Grund der Festsetzungen des § 57, in allen Fällen die gleiche Summe ergeben. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß das System in allen verglichenen Fällen auch wirklich von dem nämlichen Anfangszustand ausgeht und in den nämlichen Endzustand übergeführt wird, und daß von den äußeren Wirkungen keine übersehen und keine doppelt in Anschlag gebracht wird.

§ 60. Als erste Anwendung besprechen wir die berühmten Versuche von Joule. Derselbe verglich die äußeren Wirkungen, die entstehen, wenn gewisse Gewichte beim Herabsinken um eine gewisse Höhe einmal nur mechanische Arbeit hervorbringen (z. B. Hebung einer Last), ein anderes Mal mittels geeigneter Vorrichtungen durch Reibung Wärme erzeugen. Hierbei kann man die Anfangs- und die Endruhelage der Gewichte als ersten und zweiten Zustand des Systems, die erzeugte Arbeit und die erzeugte Wärme als äußere Wirkungen betrachten. Im ersten Falle, wo durch das Herabsinken der Gewichte nur mechanische Arbeit erzeugt wird, ist die Berechnung des mechanischen Äquivalents der äußeren Wirkungen einfach und erfordert keinen besonderen Versuch: dasselbe ist nach den Gesetzen der Mechanik immer gleich dem Produkt der Schwere der Gewichte und der durchfallenen Höhe, ganz unabhängig von der Beschaffenheit des Apparates, den man zur Erzeugung der mechanischen Arbeit benutzt (Hebel, Rolle, Flaschenzug), und von der Schwere der gehobenen Last. Diese Unabhängigkeit bildet schon eine Forderung des Prinzips der Erhaltung der Energie (§ 58). Im zweiten Falle ist eine genaue Messung der Temperaturerhöhung erforderlich, welche die geriebenen umgebenden Körper (Wasser, Quecksilber) erleiden,

sowie deren Wärmekapazität, um daraus die Anzahl Kalorien bestimmen zu können, welche in ihnen die nämliche Temperaturerhöhung bewirkt. Dabei kommt es natürlich gar nicht darauf an, welche Vorstellungen man sich über den Vorgang der Wärmeerzeugung durch Reibung im einzelnen macht, sowie über den Verbleib der in den geriebenen Körpern erzeugten Wärme, sondern einzig und allein darauf, daß der durch Reibung in der betreffenden Flüssigkeit hervorgerufene Zustand identisch ist mit einem, der durch Zuführung einer bestimmten Anzahl Kalorien herbeigeführt werden kann.

Indem nun Joule, dem Prinzip der Erhaltung der Energie gemäß, die dem Fall der Gewichte entsprechende mechanische Arbeit gleichsetzte dem mechanischen Äquivalent der durch die Reibung erzeugten Wärme, wie sie durch die Anzahl der gewonnenen Kalorien bestimmt wird, fand er, daß das mechanische Äquivalent einer g-Kalorie unter allen Umständen gleich ist der Arbeit, welche durch die Hebung eines Gramms um $423,55^{\mathrm{m}}$ dargestellt wird. Daß sich bei allen Versuchen mit verschiedenen Gewichten, Substanzen, Temperaturen stets wieder diese nämliche Zahl ergibt, ist eine Bestätigung des Prinzips der Erhaltung der Energie.

§ 61. Bei der Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents im absoluten Maße ist zunächst zu berücksichtigen, daß die Jouleschen Kalorie sich auf Zimmertemperatur (§ 45) und auf die Angaben eines Quecksilberthermometers bezieht. Bei Zimmertemperatur bedeutet aber 1° des Jouleschen Quecksilberthermometers ein im Verhältnis von etwa $1 : 1,007$ kleineres Temperaturintervall als 1° des Gasthermometers; folglich hat eine auf das Gasthermometer (§ 4) bezogene Kalorie ein entsprechend größeres mechanisches Äquivalent, d. h. das Äquivalent $423,55 \cdot 1,007 = 427$.

Ferner ist noch die Größe der Beschleunigung der Schwere zu berücksichtigen, da die Hebung eines Gramms um eine bestimmte Höhe an verschiedenen Orten im allgemeinen verschiedene Arbeiten darstellt. Der absolute Betrag der geleisteten Arbeit wird erhalten durch Multiplikation der Schwerkraft, also des Produkts aus Masse und Beschleunigung der Schwere, mit der Höhe. Hieraus ergibt sich mit Rücksicht auf die oben § 45 über die Größenverhältnisse der verschiedenen Kalorien gemachten Angaben folgende Tabelle der Werte des mechanischen Wärmeäquivalents:

Wärmeeinheit bezogen auf Gasthermometer	Entsprechende Höhe in m der Hebung von 1 g an einem Orte mittlerer geogr. Breite	Absoluter Wert des Wärmeäquivalents im C.G.S.-System (Erg)
15°-Kalorie	427	$4,19 \cdot 10^7$
Nullpunktskalorie	430	$4,22 \cdot 10^7$

Die Zahlen der zweiten Kolumne entstehen aus denen der ersten durch Multiplikation mit 98 100, entsprechend der Beschleunigung der Schwere 981 und der Reduktion von Metern auf Zentimeter. Die Resultate von Joule sind durch die neueren sorgfältigen Messungen von Rowland u. a. im wesentlichen bestätigt worden.

§ 62. Man kann die Kenntnis des mechanischen Wärmeäquivalents benutzen, um Wärmemengen, anstatt in Kalorien, direkt in Erg auszudrücken, und erreicht dadurch den Vorteil, daß eine Wärmemenge nicht nur proportional, sondern unmittelbar gleich ist ihrem mechanischen Äquivalent, wodurch sich der mathematische Ausdruck der Energie vereinfacht. Diese Einheit der Wärmemenge soll in den folgenden Gleichungen überall angewendet werden; bei Zahlenrechnungen kann man jeden Augenblick durch Division mit $4,19 \cdot 10^7$ zu Kalorien zurückkehren.

§ 63. Aus der oben gegebenen Formulierung des Energieprinzips ergeben sich sogleich einige weitere Sätze. Da die Energie U durch den augenblicklichen Zustand des Systems bedingt ist, so wird sich ihr Wert ändern, sobald der Zustand sich ändert. Um den Betrag der Energieänderung zu finden, die eintritt, wenn das System aus einem Zustand (1) in einen anderen Zustand (2) übergeht, und die durch die Differenz $U_1 - U_2$ bestimmt wird, hat man nach der Definition der Energie den Arbeitswert (§ 58) aller äußeren Wirkungen zu messen, welche beim Übergang des Systems, einmal aus dem Zustand 1, das andere Mal aus dem Zustand 2, in den Normalzustand eintreten, und diese Beträge, welche die Werte von U_1 und U_2 darstellen, voneinander zu subtrahieren. Denkt man sich nun den ersten dieser beiden Übergänge so eingerichtet, daß er das System aus dem Zustand 1 durch den Zustand 2 hindurch in den Normalzustand bringt, so erhellt, daß als gesuchte Differenz nur der Arbeitswert derjenigen äußeren Wirkungen übrig bleibt, welche dem Übergang des Systems aus 1 in 2 entsprechen. Daher ist $U_1 - U_2$, d. h. die Energieabnahme eines Systems bei irgendeiner Veränderung, gleich dem Arbeitswert der äußeren Wirkungen, welche bei dieser Veränderung hervorgebracht werden, oder, was dasselbe bedeutet, die Energiezunahme des Systems bei irgendeiner Veränderung ist gleich dem Arbeitswert der bei dieser Veränderung aufgewendeten

oder verbrauchten äußeren Wirkungen:

$$U_2 - U_1 = Q + A, \tag{17}$$

wo Q das mechanische Äquivalent der außerhalb des Systems verschwundenen, etwa dem System durch Leitung zugeführten Wärme, A den Betrag der von außen auf das System ausgeübten Arbeit bezeichnet, positiv, wenn die Veränderung im Sinne der von außen auf das System wirkenden Kräfte erfolgt. Man kann die Summe $Q + A$ auch den Arbeitswert aller von den umgebenden Körpern auf das System ausgeübten thermischen und mechanischen Einwirkungen nennen. In diesem Sinne werden wir die Größen Q und A stets benutzen.

Der Wert von $Q + A$ hängt nicht von der Art des Überganges aus 1 in 2 ab, und offenbar auch nicht von der Wahl des Normalzustandes des Systems; daher ist es, solange es sich nur um Energiedifferenzen eines und desselben Systems handelt, gar nicht nötig, den Normalzustand besonders zu fixieren. Dann bleibt in dem Wert der Energie selber eine additive Konstante unbestimmt.

§ 64. Die Differenz $U_2 - U_1$ läßt sich auch auffassen als die Energie des Systems im Zustand 2, bezogen auf den Zustand 1 als Normalzustand. In der Tat: nimmt man 1 als Normalzustand, so ist $U_1 = 0$, weil es dann überhaupt keiner Veränderung bedarf, um das System aus dem Zustand 1 in den Normalzustand zu bringen, und es wird $U_2 - U_1 = U_2$. Daher wird der Normalzustand manchmal auch Nullzustand genannt.

§ 65. Wenn der Zustand 2 mit dem Zustand 1 identisch gewählt wird, so macht das System beim Übergang von 1 zu 2 einen sogenannten „Kreisprozeß“ durch. Dann ist $U_2 = U_1$ und daher aus (17):

$$0 = Q + A, \tag{18}$$

d. h. bei einem Kreisprozeß ist der Arbeitswert aller äußeren Wirkungen gleich Null, oder mit anderen Worten: Die äußere Wärme ist der äußeren Arbeit gleich und entgegengesetzt. Durch diesen Satz ist die Konstruktion eines thermodynamischen perpetuum mobile, das notwendig periodisch wirkende Maschinen, also Kreisprozesse voraussetzt, ausgeschlossen.

§ 66. Wenn bei einer Zustandsänderung des Systems gar keine äußeren Wirkungen aufgewendet werden ($Q = 0$, $A = 0$), so bleibt nach (17) die Energie konstant (Erhaltung der Energie). Dabei können die einzelnen Größen, welche den Zustand des Systems bedingen, sich erheblich ändern, sie unterliegen aber stets der Bedingung $U =$ konst.

Ein solches System, welches sich verändert, ohne dabei äußeren Einwirkungen zu unterliegen, heißt auch ein „vollständiges“ oder „abgeschlossenes“

System. Streng genommen gibt es in der Natur gar kein vollständiges System, weil sämtliche materielle Körper des Weltalls in steter Wechselwirkung miteinander stehen, und insofern kann man den Satz von der „Erhaltung“ der Energie auf kein wirkliches System strenge anwenden. Doch ist es wichtig zu bemerken, daß man durch passende Wahl des Systems die äußeren Wirkungen, die bei einer bestimmten ins Auge gefaßten Veränderung auftreten, im Vergleich zu den Energieänderungen der einzelnen Teile des Systems so klein machen kann, als man nur immer will. Man kann nämlich offenbar jede äußere Wirkung dadurch eliminieren, daß man nicht nur die Körper, auf welche die Wirkung ausgeübt wird, sondern auch diejenigen, von welchen dieselbe ausgeht, mit in das betrachtete System hineinbezieht. Wenn z. B. ein Gas durch ein sinkendes Gewicht komprimiert wird, so wird dabei auf das Gas, als System gedacht, durch die von dem Gewicht geleistete Arbeit eine gewisse Wirkung von außen her ausgeübt und die Energie des Systems demgemäß vergrößert. Sobald man aber das Gewicht und die Erde mit in das betrachtete System hineinbezieht, fällt jede äußere Wirkung fort, und die Energie des neuen Systems bleibt konstant. Dafür enthält aber der Ausdruck der Energie jetzt ein neues Glied: die potentielle Energie des Gewichts, deren Änderung durch die der inneren Energie des Gases gerade kompensiert wird. Ebenso kann man in allen anderen Fällen verfahren.

Zweites Kapitel. Anwendungen auf homogene Systeme.

§ 67. Wir wenden nun den ersten Hauptsatz, wie er in der Gleichung (17) ausgesprochen ist, zunächst auf eine homogene Substanz an, deren Zustand, außer durch ihre chemische Natur und durch die Masse M, durch 2 Variable, etwa die Temperatur T und das Volumen V, bestimmt ist. Dabei gebrauchen wir hier wie auch überall im folgenden das Wort „homogen“ schlechthin im Sinne von „physikalisch homogen“, d. h. wir nennen homogen ein System, welches auch in den kleinsten sichtbaren Raumteilen als vollständig gleichartig betrachtet werden kann. Es kommt hier nicht darauf an, ob die Substanz auch „chemisch homogen“ ist, d. h. ob sie aus lauter gleichartigen Molekülen besteht. So kann z. B. ein Knallgasgemenge $(O_2 + 2\,H_2)$ oder ein teilweise dissoziierter Dampf, die beide chemisch inhomogen sind, sehr wohl physikalisch homogen sein. Was wir hier voraussetzen wollen, ist nur dies, daß der Zustand der betrachteten homogenen Substanz durch Temperatur und Volumen eindeutig bestimmt ist, gleichgültig ob und welche chemische Umsetzungen im Lauf der betrachteten Zustandsänderungen eintreten. Wenn

die Substanz ruht, so besteht die ganze Energie dieses Systems aus der sogenannten „inneren“ Energie U, die nur von der inneren, durch Temperatur und Dichte bedingten, Beschaffenheit der Substanz und von ihrer Masse abhängt, welch letzterer sie offenbar proportional ist. Im anderen Falle tritt in dem Ausdruck der Gesamtenergie zu der inneren Energie U noch die lebendige Kraft der Bewegung hinzu, deren Wert aus der Mechanik bekannt ist.

Um die Abhängigkeit der inneren Energie U von T und V festzustellen, muß man das System auf irgendeine Weise in einen anderen Zustand bringen und die dazu erforderlichen äußeren Wirkungen messen. Dann liefert die Gleichung (17) die eingetretene Änderung der Energie.

§ 68. Läßt man ein anfangs in Ruhe und auf gleichmäßiger Temperatur befindliches Gas (Zustand 1) aus einem Gefäß in ein anderes vorher evakuiertes Gefäß ausströmen, etwa durch Aufdrehen eines Verschlußhahnes, so werden sich bei diesem Vorgang innerhalb des Gases zunächst eine Reihe von verwickelten mechanischen und thermischen Veränderungen vollziehen. Der ausströmende Teil des Gases wird in schnelle Bewegung geraten, später beim Anprall gegen die Wände des zweiten Gefäßes und bei der Kompression durch die nachstürzenden Massen sich erwärmen, der im ersten Gefäß zurückbleibende Teil wird sich durch Ausdehnung abkühlen usw. Nimmt man nun an, daß die Wände beider Gefäße absolut fest sind und die Wärme absolut nicht leiten, und bezeichnet irgendeinen nach beliebiger Zeit eingetretenen Zustand des Gases mit 2, so ist nach Gleichung (17) die Gesamtenergie des Gases im zweiten Zustand gleich der im ersten Zustand: U_1, weil auf das Gas weder thermische noch mechanische Einwirkungen von außen stattgefunden haben. Denn auch die von den festen Wänden vermöge ihres Widerstandes ausgeübte Kraft leistet keine Arbeit. Im allgemeinen setzt sich die Energie im zweiten Zustand aus vielen Teilen zusammen, nämlich erstens aus den lebendigen Kräften der Bewegungen aller einzelnen Gasteilchen und zweitens aus ihren inneren Energien. Wartet man aber so lange, bis wieder vollständige Ruhe und thermisches Gleichgewicht eingetreten ist, und bezieht den Index 2 auf den neuen Gleichgewichtszustand, so besteht die Gesamtenergie im zweiten Zustand ebenso wie die im ersten nur aus der inneren Energie U_2, und man hat: $U_2 = U_1$. Nun sind aber die Variabeln T und V, von denen U abhängig ist, von den Werten T_1, V_1 auf die Werte T_2, V_2 übergegangen, wobei $V_2 > V_1$; man kann also hieraus durch Messung der Temperaturen und Volumina feststellen, wie sich mit verändertem Volumen die Temperatur des Gases ändert, falls die innere Energie U konstant bleibt.

§ 69. Einen derartigen Versuch hat JOULE ausgeführt[1] und dabei gefunden, daß für ideale Gase $T_2 = T_1$. Er stellte nämlich die beiden Gefäße, von denen das eine anfangs etwa mit Luft unter hohem Druck gefüllt, das andere evakuiert war, in ein gemeinsames Wasserbad von der nämlichen Temperatur und fand nach Vollendung des oben beschriebenen Ausflusses und Herstellung des Gleichgewichts die im Wasserbad eingetretene Temperaturänderung unmeßbar klein. Daraus folgt sogleich, daß auch bei thermisch isolierenden Gefäßwänden die Endtemperatur der ganzen Gasmenge gleich der Anfangstemperatur ist; denn sonst würde sich bei dem ausgeführten Versuch die Temperaturänderung dem Wasserbade mitgeteilt haben.

Wenn also die innere Energie eines nahezu idealen Gases bei stark verändertem Volumen konstant bleibt, so bleibt auch die Temperatur nahezu konstant, oder mit anderen Worten: Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur und nicht vom Volumen ab.

§ 70. Damit indessen dieser wichtige Schluß bündig erscheint, sind noch genauere Messungen notwendig. Denn bei dem beschriebenen JOULEschen Versuch ist die Wärmekapazität des Gases gegen die der Gefäßwände und des Wasserbades so klein, daß es schon einer sehr beträchtlichen Temperaturänderung des Gases bedurft hätte, um eine merkliche Temperaturänderung des Wassers hervorzurufen. Zuverlässigere Resultate liefert eine wesentliche Modifikation des Verfahrens, welche von W. THOMSON (später Lord KELVIN) ersonnen und von ihm in Gemeinschaft mit JOULE zu sorgfältigen Messungen benutzt worden ist; sie beruht darauf, daß man das Gas durch künstliche Verlangsamung des Ausflusses unmittelbar in den zweiten Gleichgewichtszustand überführt und dann die Temperatur T_2 direkt im Gase mißt. Es strömt hierbei nicht eine begrenzte Gasmasse tumultuarisch in ein Vakuum ein, sondern das Gas wird in einem unbegrenzten stationären Strom verhältnismäßig langsam aus einem Raum höheren Druckes p_1 in einen Raum niedrigeren Druckes p_2 (die Atmosphäre) übergeführt, indem es durch eine Röhre von Buchsbaumholz, welche an einer Stelle mit einem schwer durchlässigen Pfropfen von Watte oder gezupfter Seide verstopft ist, hindurchgepreßt wird. Was zunächst die Messungsresultate betrifft, so ergeben sie bei stationär gewordenem Zustand für Luft eine sehr kleine, für Wasserstoff eine noch sehr viel kleinere, kaum meßbare Temperaturänderung des Gases, weshalb man zu dem Schluß berechtigt ist, daß für ein ideales Gas die Temperaturänderung ganz verschwindet.

[1] Schon früher war derselbe Versuch von GAY LUSSAC angestellt worden.

Hieraus läßt sich nun ein Schluß auf die innere Energie idealer Gase ziehen. Wenn nach Eintritt des stationären Zustandes eine gewisse zu beiden Seiten und innerhalb des Pfropfens befindliche Masse des Gases sich so weit vorwärts bewegt hat, daß vor dem Pfropfen das Gasvolumen V_1 verschwunden, hinter dem Pfropfen das Gasvolumen V_2 hinzugekommen ist, so hat das aus der betrachteten Gasmasse und dem Pfropfen bestehende System gewisse Einwirkungen von außen erfahren, deren mechanisches Äquivalent $Q + A$ aus den in der Umgebung eingetretenen Änderungen zu berechnen ist. Nun findet in der äußeren Umgebung keine Temperaturänderung statt; denn das Holz der Röhre leitet die Wärme so gut wie gar nicht von oder nach außen; daher ist $Q = 0$. Die Arbeit ferner, welche auf das Hindurchpressen unter dem konstanten Druck p_1 verwendet worden ist, und welche, wie leicht einzusehen, durch das Produkt $p_1 V_1$ dargestellt wird, ist für ein ideales Gas nach dem Boyleschen Gesetz gerade gleich derjenigen Arbeit $p_2 V_2$, welche auf der anderen Seite beim Zurückschieben des kleineren Druckes p_2 durch das größere Volumen V_2 bei der nämlichen Temperatur wieder gewonnen worden ist. Daher ist auch die Summe der von außen her auf das ganze betrachtete System ausgeübten Arbeiten: $A = 0$, und nach Gleichung (17) besitzt das oben definierte, aus der betrachteten Gasmasse und dem Pfropfen bestehende System am Schluß die nämliche Gesamtenergie wie am Anfang, d. h. die Differenz der beiden Gesamtenergien ist gleich Null. Nun verschwinden in dieser Differenz alle Glieder mit Ausnahme derjenigen, welche sich auf die Gasvolumina V_1 und V_2 beziehen. Denn auch der Pfropfen behält seinen Zustand unverändert bei, er und die verwickelten Vorgänge in ihm kommen also in der Energiegleichung gar nicht zur Geltung; von dieser bleibt somit nur übrig $U_1 - U_2 = 0$, wenn U_1 und U_2 die inneren Energien der Gasvolumina V_1 und V_2 bedeuten. Da aber nach den mitgeteilten Messungen die Temperatur wesentlich konstant geblieben ist, während das Volumen des Gases sich beträchtlich verändert hat, so kann die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängen und nicht vom Volumen, d. h.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{19}$$

Für nicht vollständig ideale Gase, wie es Wasserstoff, Luft usw. tatsächlich sind, ergibt die gemessene Temperaturänderung einen Aufschluß über die Abhängigkeit der inneren Energie vom Volumen. Doch gehört hierzu auch noch die Berücksichtigung des Umstandes, daß bei solchen Gasen die äußere Arbeit

$$A = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

nicht verschwindet und daher auch die innere Energie nicht konstant bleibt. Näheres darüber s. unten § 158.

§ 71. Von besonderer theoretischer Wichtigkeit sind diejenigen thermodynamischen Prozesse, welche, wie man sagt, unendlich langsam verlaufen und daher aus lauter Gleichgewichtszuständen bestehen. Wörtlich genommen ist zwar diese Ausdrucksweise undeutlich, da ein Prozeß notwendig Veränderungen, also Störungen des Gleichgewichts zur Voraussetzung hat. Aber man kann diese Störungen, wenn es nicht auf die Schnelligkeit, sondern nur auf das Resultat der Veränderungen ankommt, so klein nehmen wie man irgend will, namentlich auch beliebig klein gegen die übrigen Größen, welche im Zustand des betrachteten Systems eine Rolle spielen. So kann man ein Gas beliebig langsam um einen beliebig großen Bruchteil seines Volumens komprimieren, indem man den äußeren Druck in jedem Augenblick nur um ein äußerst Geringes größer macht als den Druck des Gases, und man begeht, wenn es sich um die Größe des äußeren Druckes handelt, z. B. bei Berechnung der zu einer bestimmten endlichen Kompression aufgewendeten Arbeit, nur einen sehr kleinen Fehler, wenn man statt des äußeren Druckes den Druck des Gases setzt. Beim Übergang zur Grenze verschwindet auch dieser kleine Fehler, d. h. bei „unendlich langsamer“ Kompression wird das so gewonnene Resultat strenge richtig.

Das Gesagte gilt sowohl für eine Kompression bei konstantem, als auch für eine solche bei veränderlichem Druck. Im letzteren Falle muß man dem äußeren Druck, etwa durch Hinzufügung oder Fortnahme kleiner Gewichtsstücke, in jedem Augenblick gerade die erforderliche Größe erteilen. Dies kann durch manuelle Eingriffe (Beiseiteschieben der Gewichtsstücke in horizontaler Richtung) oder durch eine besondere Regulierungsvorrichtung geschehen, welche nur auslösend wirkt und daher ohne Arbeitsleistung funktioniert.

§ 72. Ebenso wie bei der äußeren Arbeit ist es mit der Zuleitung oder Ableitung von Wärme. Wenn es sich nur um den Betrag der Wärmemenge handelt, welche das System aus der Umgebung empfangen oder dahin abgegeben hat, ohne daß dabei die Zeit eine Rolle spielt, so genügt es, die Temperatur der verwendeten Wärmequelle um einen beliebig kleinen Wert größer oder kleiner als die Temperatur des Systems anzunehmen, je nachdem die Wärme zu- oder abgeleitet werden soll. Dieser kleine Überschuß bestimmt lediglich die Richtung des Prozesses, seine Größe kommt aber nicht in Betracht gegen die ganze durch den Prozeß schließlich herbeigeführte Veränderung des Systems. Daher spricht man, wie von der Kompression eines Gases durch einen äußeren Druck, der dem Druck des Gases gleich ist, so auch von dem Wärmeübergang von einem Körper zu einem anderen

von der nämlichen Temperatur, und antizipiert damit nur das Resultat, das sich aus dem Grenzübergang von einer endlichen kleinen zu einer unendlich kleinen Temperaturdifferenz beider Körper ergibt.

Auch hier sind nicht nur isotherme Vorgänge, sondern auch solche von variabler Temperatur mit einbegriffen. Für letztere kommt man freilich mit einem einzigen Wärmebehälter von konstanter Temperatur nicht aus, sondern man bedarf entweder eines Körpers von willkürlich veränderlicher Temperatur, also etwa eines Gases, das man durch zweckmäßige Kompression oder Ausdehnung beliebig erwärmt oder abkühlt, oder man verwendet eine hinreichend große Zahl von Wärmebehältern verschiedener bestimmter Temperaturen und setzt in jedem Augenblick gerade denjenigen in Funktion, welcher der gleichzeitigen Temperatur des Systems möglichst nahe liegt.

§ 73. Die hohe Bedeutung dieser Betrachtungsweise besteht darin, daß man jeden „unendlich langsamen“ Prozeß auch in entgegengesetzter Richtung ausgeführt denken kann. Besteht nämlich ein Prozeß bis auf minimale Abweichungen aus lauter Gleichgewichtszuständen, so genügt offenbar immer eine ebenso minimale passend angebrachte Änderung, um ihn in entgegengesetzter Richtung ablaufen zu lassen, und diese minimale Änderung kann durch einen Grenzübergang ebenso ganz zum Verschwinden gebracht werden. Denn ein bestimmtes Resultat enthält immer auch einen ganz bestimmten Fehler, und wenn dieser Fehler kleiner ist als jede noch so klein angenommene Größe, so ist er notwendig gleich Null.

§ 74. Wir gehen nun über zur Anwendung des ersten Hauptsatzes auf einen solchen aus lauter Gleichgewichtszuständen zusammengesetzten und daher umkehrbaren Prozeß. Derselbe läßt sich in einfacher Weise graphisch versinnlichen dadurch, daß die Reihe der nacheinander durchlaufenen Gleichgewichtszustände des Systems als Kurve in eine Koordinatenebene eingetragen wird, auf deren Achsen die Werte der unabhängigen Variabeln gemessen werden. Wir wollen als unabhängige Variable zunächst das Volumen V (Abszissenachse) und den Druck p (Ordinatenachse) anwenden. Dann entspricht jedem Punkt der Ebene ein bestimmter Zustand der von bestimmter Natur und Masse angenommenen Substanz, und jeder Kurve eine bestimmte Reihe von stetig aufeinanderfolgenden Zustandsänderungen derselben. Denken wir uns also einen umkehrbaren Prozeß, der die Substanz aus einem Zustand 1 in einen Zustand 2 bringt, so wird er durch eine Kurve α bezeichnet, die vom Punkt 1 zum Punkt 2 geht (Fig. 2). Dann ist nach Gleichung (17) die Zunahme der Energie der Substanz:

$$U_2 - U_1 = A + Q,$$

wobei A die gesamte aufgewendete äußere Arbeit, Q die im ganzen von

außen zugeführte Wärme bedeutet.

§ 75. Der Wert von A läßt sich unmittelbar berechnen. Zunächst setzt sich A durch algebraische Addition aus den Elementararbeiten zusammen, welche während der aufeinanderfolgenden unendlich kleinen, den einzelnen Bogenelementen der Kurve α entsprechenden Veränderungen der Substanz von außen her auf dieselbe ausgeübt werden. Da nun der äußere Druck wegen der angenommenen Umkehrbarkeit des Prozesses in jedem Augenblick gleich dem der Substanz p zu setzen ist, so ist die von den äußeren Kräften bei einer unendlich kleinen Veränderung geleistete Arbeit, wie in der Hydrodynamik gezeigt wird, einfach gleich dem Produkte des Druckes p und der Volumenverminderung, unabhängig von der geometrischen Form der Oberfläche der Substanz, also $= -p\,dV$, und mithin die während des ganzen Prozesses geleistete äußere Arbeit:

$$A = -\int_1^2 p\,dV, \tag{20}$$

wobei die Integration über die Kurve α vom Punkt 1 bis zum Punkt 2 zu erstrecken ist. Wenn p positiv, wie bei Gasen, und $V_2 > V_1$, wie in der Fig. 2, so ist A negativ, d. h. es wird äußere Arbeit nicht aufgewendet, sondern gewonnen.

Um die Integration ausführen zu können, bedarf es der Kenntnis der Abhängigkeit des Druckes p vom Volumen V, d. h. der Kenntnis der Kurve α. Solange nur die Punkte 1 und 2, nicht aber die sie verbindende Kurve gegeben ist, hat das Integral gar keinen bestimmten Wert. Erfolgt z. B. der Übergang von 1 zu 2 auf einer anderen Kurve β, so fällt das Integral ganz anders aus. Daher ist, wie man sagt, das Differential $p\,dV$ ein „unvollständiges" Differential. Mathematisch betrachtet rührt dieser Umstand daher, daß p außer von V im allgemeinen noch von einer anderen Variabeln, der Temperatur T, abhängt, die sich auf dem Integrationswege α in gewisser Weise mitändern wird. Solange nun α nicht gegeben ist, läßt sich auch nichts über die Abhängigkeit des T von der Integrationsvariabeln V aussagen, und die Integration liefert kein bestimmtes Resultat.

Die äußere Arbeit A hat in der Fig. 2 eine sehr anschauliche Bedeutung. Sie ist offenbar gleich dem negativ genommenen Flächeninhalt der ebenen Figur, welche durch die Kurve α, die Abszissenachse und die Ordinaten in den Punkten 1 und 2 begrenzt wird. Auch hieraus erkennt man, daß der Wert von A wesentlich durch den Verlauf der Kurve α bedingt ist. Nur für unendlich kleine Zustandsänderungen, d. h. wenn die Punkte 1 und 2 einander unendlich nahe liegen und somit α auf ein Kurvenelement

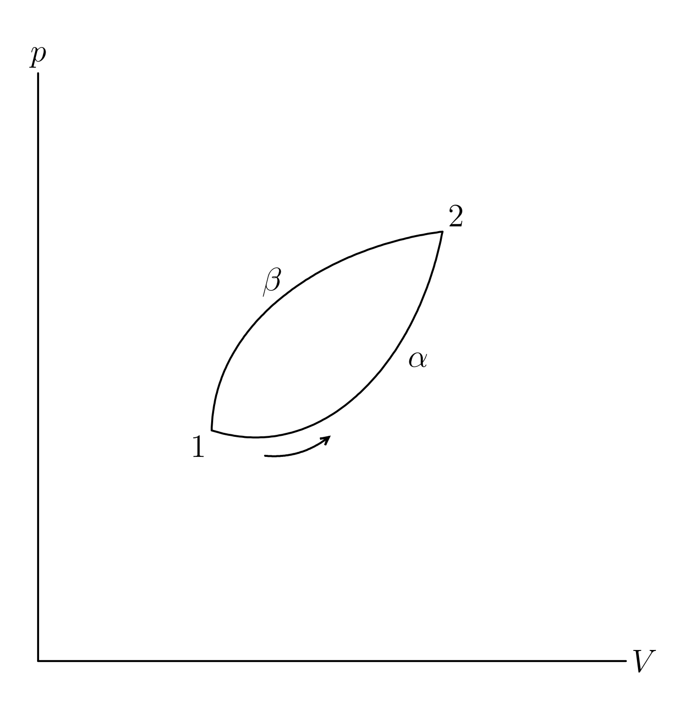


Fig. 2.

zusammenschrumpft, ist A durch den Anfangs- und Endpunkt der Kurve allein schon bestimmt.

§ 76. Die zweite der Messung zugängliche Größe ist die von außen zugeführte Wärme Q, welche durch eine kalorimetrische Bestimmung zunächst in Kalorien, und durch Multiplikation mit dem mechanischen Wärmeäquivalent auch in mechanischen Einheiten ausgedrückt werden kann. Fragen wir nun nach der theoretischen Bestimmung der zugeleiteten Wärme Q. Auch sie setzt sich, wie die äußere Arbeit A, durch algebraische Summation zusammen aus den unendlich kleinen Wärmemengen, welche während der den einzelnen Kurvenelementen entsprechenden Elementarprozesse dem Körper zugeführt werden. Doch läßt sich eine solche Elementarwärme nicht auf ähnliche Weise wie die gleichzeitige Elementararbeit durch das Produkt zweier unabhängig voneinander meßbaren Faktoren ausdrücken. Man kann zwar, um eine Analogie mit dem Ausdruck der Elementararbeit $-p\,dV$ zu schaffen, die Elementarwärme etwa gleich dem Produkt der unendlich kleinen durch sie bewirkten Temperaturerhöhung dT und einer im allgemeinen endlichen Größe C, der Wärmekapazität, setzen; aber dann hat die Größe C im allgemeinen keine bestimmte Bedeutung. Denn sie hängt nicht, wie der Faktor p in dem Ausdruck der Elementararbeit, allein

von dem augenblicklichen Zustand der Substanz, also von der Lage des betreffenden Kurvenpunktes ab, sondern zugleich auch von der Richtung des Kurvenelements. Für eine isotherme Änderung ist C offenbar $\pm\infty$, weil dann $dT = 0$, während die zugeleitete Wärme positiv oder negativ sein kann. Für eine „adiabatische“ Änderung ist $C = 0$, weil dann die zugeleitete Wärme gleich Null ist, während die Temperatur sich beliebig ändern kann. C kann also, im Gegensatz zu p, für einen und denselben Punkt alle möglichen Werte zwischen $+\infty$ und $-\infty$ haben (vgl. § 47). Aus diesem Grunde ist die durch die Zerlegung der zugeleiteten Wärme in die beiden Faktoren dT und C gesuchte Analogie mit der äußeren Arbeit in einem wesentlichen Punkte unvollständig, und führt im allgemeinen Falle nicht zu einer Vereinfachung des behandelten Problems. Übrigens beschränkt sich auch für die äußere Arbeit die Zerlegbarkeit in die beiden Faktoren p und dV natürlich auf den speziellen hier betrachteten Fall umkehrbarer Prozesse, weil sonst der äußere Druck von p verschieden sein kann.

§ 77. Wenn sich somit der Wert der zugeleiteten Wärme Q im allgemeinen nicht von vornherein bestimmen läßt, so gestattet andrerseits die Gleichung (17) des ersten Hauptsatzes einige wichtige Schlüsse auf diese Größe. Zunächst ergibt sich aus ihr, wenn man den gefundenen Wert (20) von A substituiert:

$$Q = U_2 - U_1 + \int_1^2 p\,dV. \tag{21}$$

Daraus erkennt man, daß der Wert von Q nicht allein durch die Punkte 1 und 2, sondern auch, ebenso wie A, durch den Verlauf der sie verbindenden Kurve, α oder β, bedingt wird. Mit diesem Satze ist die Carnotsche Theorie der Wärme unvereinbar, was schon oben (§§ 51, 52) ausführlich dargelegt wurde.

§ 78. Vollständig berechnen läßt sich Q für den Fall, daß die Substanz schließlich wieder in ihren Anfangszustand 1 zurückgebracht wird, also einen Kreisprozeß durchmacht. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man sie zuerst auf dem Wege α in den Zustand 2, und dann auf dem Wege β wieder in den Zustand 1 überführt. Dann ist, wie überhaupt bei Kreisprozessen, nach (18), § 65:

$$Q = -A.$$

Die gesamte äußere Arbeit ist:

$$A = -\int_1^1 p\,dV,$$

wobei das Integral über die geschlossene Kurve $1\,\alpha\,2\,\beta\,1$ zu erstrecken ist. A stellt offenbar zugleich den Inhalt des von dieser Kurve umschlossenen Flächenstücks vor, positiv, wenn der Kreisprozeß in der durch den Pfeil Fig. 2 angegebenen Richtung vor sich geht.

§ 79. Im folgenden wollen wir uns näher mit dem speziellen Fall beschäftigen, daß die für die Zustandsänderung charakteristische Kurve α in ein Element zusammenschrumpft und somit die Punkte 1 und 2 sich unendlich nahe liegen. Dann erhält A den Wert $-p\,dV$, die Energieänderung den Wert dU, und infolgedessen die von außen zugeführte Wärme nach (21) den Wert[1]

$$Q = dU + p\,dV.$$

Auf die Masseneinheit der Substanz bezogen lautet diese Gleichung

$$q = du + p\,dv, \tag{22}$$

wenn die Quotienten von Q, U und V durch die Masse M mit den entsprechenden kleinen Buchstaben bezeichnet werden. Für die folgenden Rechnungen empfiehlt es sich öfter, die Temperatur T als unabhängige

---

[1]Nach CLAUSIUS' Vorgang wird dieser Ausdruck gewöhnlich, um seine unendliche Kleinheit anzudeuten, mit dQ bezeichnet. Dies hat jedoch nicht selten zu dem Mißverständnis Anlaß gegeben, als ob die zugeleitete Wärme das Differential einer bestimmten endlichen Größe Q wäre. Der hierdurch nahe gelegte Trugschluß sei durch folgende kleine Rechnung illustriert. Wählt man T und V als unabhängige Variable, so ist

$$dQ = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Andrerseits ist:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV.$$

Folglich, da dT und dV voneinander unabhängig sind:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial V} + p$$

und daraus durch Differentiation der ersten Gleichung nach V, der zweiten nach T:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial T\,\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V} + \frac{\partial p}{\partial T},$$

also $\dfrac{\partial p}{\partial T} = 0$, was sicher unrichtig ist.

Derartige Fehler sind ausgeschlossen, wenn wir bei der Bezeichnung im Text stehen bleiben, in der Erwägung, daß nicht jede unendlich kleine Größe die Differenz zweier (nahezu gleicher) endlicher Größen ist.

Variable zu benutzen, entweder neben v oder neben p. Wir werden die unabhängigen Variabeln jedesmal im Interesse der möglichsten Einfachheit wählen und überall da, wo Verwechslungen möglich sind, den Sinn der Differentiation besonders markieren.

Nun wenden wir die letzte Gleichung auf die wichtigsten umkehrbaren Vorgänge an.

§ 80. Wie schon wiederholt angeführt wurde, kann man die spezifische Wärme einer Substanz in ganz verschiedener Weise definieren, je nach der Art, in welcher man sich die Erwärmung vorgenommen denkt. In jedem Falle hat man für die spezifische Wärme nach § 46 und nach (22):

$$c = \frac{q}{dT} = \frac{du}{dT} + p\frac{dv}{dT}. \tag{23}$$

Damit nun die Differentialquotienten einen bestimmten Sinn haben, ist noch eine willkürlich festzusetzende Bedingung erforderlich, welche die Richtung der vorgenommenen Veränderungen anzeigt. Natürlich genügt eine einzige Bedingung, da der Zustand der Substanz nur von zwei Variabeln abhängt.

§ 81. Erwärmung bei konstantem Volumen. Hierfür ist:

$$dv = 0, \qquad c = c_v,$$

die spezifische Wärme bei konstantem Volumen. Also nach Gleichung (23)

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{24}$$

oder auch:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v . \tag{25}$$

§ 82. Erwärmung bei konstantem Druck. Hierfür ist:

$$dp = 0, \quad c = c_p,$$

die spezifische Wärme bei konstantem Druck. Also nach Gleichung (23):

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{26}$$

oder auch:

$$c_p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right] \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p . \tag{27}$$

Durch Substitution von:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

in (26) kann man c_p auch in der Form schreiben:

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

oder mit Berücksichtigung von (24)

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p . \tag{28}$$

§ 83. Die Vergleichung von (25) und (27) gestattet durch Elimination von u eine direkte Prüfung der Theorie an der Erfahrung. Es ist nämlich aus (25):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

andrerseits aus (27)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - p.$$

Folglich durch Differentiation des ersten Ausdrucks nach v bei konstantem p und des zweiten Ausdrucks nach p bei konstantem v und Gleichsetzung beider Werte:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(c_v \frac{\partial T}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} - p\right)$$

oder:

$$(c_p - c_v)\frac{\partial^2 T}{\partial p\, \partial v} + \frac{\partial c_p}{\partial p}\frac{\partial T}{\partial v} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\frac{\partial T}{\partial p} = 1. \tag{29}$$

Diese Gleichung enthält nur Größen, die der Beobachtung zugänglich sind und liefert daher ein Mittel zur Prüfung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie an einer beliebigen homogenen Substanz durch Messungen.

§ 84. Ideale Gase. Die obigen Gleichungen erfahren für ideale Gase beträchtliche Vereinfachungen. Zunächst ist hierfür nach (14)

$$p = \frac{R}{m}\frac{T}{v}, \tag{30}$$

wobei $R = 8,315 \cdot 10^7$ und m gleich dem (wirklichen oder mittleren) Molekulargewicht des Gases. Daher wird:

$$T = \frac{m}{R}\, pv$$

und die Gleichung (29) geht über in:

$$c_p - c_v + p\,\frac{\partial c_p}{\partial p} - v\,\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{R}{m}.$$

Mehr läßt sich für ein ideales Gas, wenn nur das Boyle-Gay Lussac-Avogadrosche Gesetz als gültig vorausgesetzt wird, aus dem ersten Hauptsatz allein nicht schließen.

§ 85. Nun wollen wir die weitere, durch die im § 70 beschriebenen Versuche von Thomson und Joule festgestellte Eigenschaft idealer Gase benutzen, daß ihre innere Energie nur von der Temperatur, nicht vom Volumen abhängt, also nach (19), auf die Masseneinheit bezogen:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \tag{31}$$

Dann geht die allgemeine Gleichung:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

für ein ideales Gas über in:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

und nach (24):

$$du = c_v\, dT. \tag{32}$$

Ferner folgt dann aus (28):

$$c_p = c_v + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

oder mit Berücksichtigung von (30):

$$c_p = c_v + \frac{R}{m},$$

d. h. die Differenz der spezifischen Wärmen eines idealen Gases bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen ist konstant. Bezieht man die Wärmekapazität nicht auf die Masseneinheit, sondern auf das Molekulargewicht m des Gases (vgl. § 48), so ist

$$mc_p - mc_v = R, \tag{33}$$

also die Differenz sogar unabhängig von der Natur des Gases.

§ 86. Bequem messen läßt sich nur die spezifische Wärme bei konstantem Druck, weil eine in einem geschlossenen Gefäß von konstantem Volumen gehaltene Gasmenge eine zu kleine Wärmekapazität besitzt, um gegenüber den äußeren Körpern, zunächst den Gefäßwänden, hinlänglich beträchtliche thermische Wirkungen hervorzubringen. Da nun c_v nach (24) ebenso wie u nur von der Temperatur, nicht vom Volumen abhängt, so folgt aus (33) dasselbe für c_p. Dieser Schluß ist zuerst durch die Messungen von REGNAULT bestätigt worden, welcher überdies fand, daß c_p auch innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturintervalls konstant ist. Nach (33) ist also auch c_v in demselben Bereich konstant. Wir dürfen und wollen daher ganz allgemein die Definition des idealen Gaszustandes dahin ergänzen, daß c_p und c_v vollständig unabhängig sind von Temperatur und Volumen.

Wenn man die Molekularwärmen in Kalorien ausdrückt, so ist natürlich auch die Größe R noch durch das mechanische Wärmeäquivalent a (§ 61) zu dividieren, und man hat als Differenz der Molekularwärme bei konstantem Druck und der bei konstantem Volumen:

$$\frac{R}{a} = \frac{8,315 \cdot 10^7}{4,19 \cdot 10^7} = 1,985. \tag{34}$$

§ 87. Folgende Tabelle enthält für einige Gase die direkt gemessene spezifische Wärme und die Molekularwärme bei konstantem Druck, sowie die aus Gleichung (33) durch Subtraktion von 1,985 berechnete Molekularwärme bei konstantem Volumen, endlich das Verhältnis beider Größen: $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$.

	Spezifische Wärme bei konst. Druck	Molekular-gewicht	Molekular-wärme bei konst. Druck	Molekular-wärme bei konst. Volumen	Verhältnis $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
Wasserstoff	3,410	2,016	6,87	4,88	1,41
Sauerstoff	0,220	32	7,04	5,05	1,40
Stickstoff	0,2438	28	6,83	4,85	1,41
Luft	0,2404	28,9	6,95	4,96	1,40

Bei bedeutender Temperatursteigerung nimmt die spezifische Wärme aller dieser Gase langsam zu. Innerhalb des Temperaturbereichs, in welchem die spezifische Wärme konstant ist, läßt sich die Gleichung (32) integrieren und liefert:

$$u = c_v T + \text{konst.}, \tag{35}$$

wobei die Integrationskonstante von der Wahl des Nullzustandes für die Energie abhängt. Für den idealen Gaszustand ist nach unserer in § 86 getroffenen Festsetzung c_p und c_v durchaus konstant und daher die letzte Gleichung allgemein gültig.

§ 88. Adiabatischer Vorgang. Hierfür ist charakteristisch $q = 0$, und nach Gleichung (22):

$$0 = du + p\,dv.$$

Setzen wir wieder ein ideales Gas voraus, so ergibt die Einsetzung der Werte von du aus (32) und von p aus (30):

$$0 = c_v\,dT + \frac{R}{m}\,\frac{T}{v}\,dv \tag{36}$$

oder integriert:

$$c_v \log T + \frac{R}{m} \log v = \text{konst.}$$

Ersetzt man hierin $\frac{R}{m}$ nach (33) durch $c_p - c_v$ und dividiert durch c_v, so kommt:

$$\log T + (\gamma - 1) \log v = \text{konst.} \tag{37}$$

(d. h. bei adiabatischer Ausdehnung sinkt die Temperatur)

oder, wenn man bedenkt, daß nach der Zustandsgleichung (30):

$$\log p + \log v - \log T = \text{konst.}$$

mit Elimination von v:

$$-\gamma \log T + (\gamma - 1) \log p = \text{konst.}$$

(d. h. bei adiabatischer Druckvermehrung steigt die Temperatur)

oder mit Elimination von T:

$$\log p + \gamma \log v = \text{konst.}$$

Die Werte der Integrationskonstanten ergeben sich aus dem Anfangszustand des Prozesses.

Vergleicht man die letzte Gleichung in der Form:

$$p \cdot v^{\gamma} = \text{konst.} \tag{38}$$

mit dem Boyleschen Gesetz: $pv = \text{konst.}$, so erkennt man, daß bei adiabatischer Kompression das Volumen langsamer mit wachsendem Druck abnimmt als bei isothermer Kompression, entsprechend der gleichzeitig eintretenden Temperaturerhöhung. Die adiabatischen Kurven in der pv-Ebene (§ 22) verlaufen daher steiler als die hyperbelförmigen Isothermen.

§ 89. Die adiabatischen Vorgänge können in verschiedener Weise zur Messung des Verhältnisses γ der spezifischen Wärmen benutzt werden und liefern durch die Übereinstimmung der Resultate mit dem oben aus dem mechanischen Wärmeäquivalent berechneten Werte von γ eine wichtige Bestätigung der Theorie.

So kann z. B. die Messung der Schallgeschwindigkeit in einem Gase zur Berechnung von γ benutzt werden. Wie in der Hydrodynamik gezeigt wird, ist dieselbe in irgendeiner Flüssigkeit: $\sqrt{\frac{dp}{dk}}$, wenn $k = \frac{1}{v}$ die Dichte der Flüssigkeit bedeutet. Da nun wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit der Gase die mit einer Schallbewegung verbundenen Kompressionen und Dilatationen nicht isotherm, sondern adiabatisch erfolgen, so hängt bei einem idealen Gase der Druck p von der Dichte k nicht nach dem Boyleschen Gesetz $pv = \text{konst.}$, sondern nach der Gleichung (38) ab; also:

$$\frac{p}{k^{\gamma}} = \text{konst.},$$

woraus durch Differentiation:

$$\frac{dp}{dk} = \frac{\gamma p}{k} = \gamma p v$$

oder nach (30)

$$\frac{dp}{dk} = \gamma \frac{R}{m} T, \qquad \gamma = \frac{m}{RT} \cdot \frac{dp}{dk}.$$

Nun beträgt z. B. in atmosphärischer Luft bei 0° die Schallgeschwindigkeit: $\sqrt{\frac{dp}{dk}} = 33170 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, also ist für Luft mit Hilfe der Zahlenwerte für m (§ 41), R (§ 84) und T nach der letzten Gleichung:

$$\gamma = \frac{28{,}9}{8{,}315 \cdot 10^{7}} \cdot \frac{33170^{2}}{273} = 1{,}40,$$

in Übereinstimmung mit dem in § 87 berechneten Wert. Natürlich kann man auch umgekehrt den aus der Schallgeschwindigkeit berechneten Wert von $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ dazu benutzen, um c_v in Kalorien und dann aus (33) das mechanische Wärmeäquivalent zu berechnen. Dieser Weg ist zur erstmaligen ziffernmäßigen Auswertung des Wärmeäquivalents eingeschlagen worden von Robert Mayer im Jahre 1842. Allerdings gehört wesentlich dazu die in Gleichung (31) ausgedrückte Voraussetzung, daß die innere Energie der Luft nur von der Temperatur abhängt, oder mit anderen Worten, daß die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen lediglich durch die äußere Arbeit bedingt ist — ein Satz, der erst seit den § 70 beschriebenen Versuchen von Thomson und Joule als direkt bewiesen angesehen werden darf.

§ 90. Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung eines zusammengesetzteren Prozesses, und zwar eines umkehrbaren Kreisprozesses von besonderer Art, der wegen seiner Bedeutung für die Technik in der Entwicklung der Thermodynamik eine wichtige Rolle gespielt hat: des sogenannten Carnotschen Kreisprozesses, um auch auf ihn den ersten Hauptsatz im einzelnen anzuwenden.

Von einem gewissen Anfangszustand, welcher durch die Werte T_1 und v_1 charakterisiert sein möge, ausgehend, werde die Substanz von der Masse 1 e r s t e n s adiabatisch komprimiert, bis die Temperatur auf $T_2 > T_1$ gestiegen und das Volumen auf $v_2 < v_1$ vermindert ist (Fig. 3). Hierauf lasse man z w e i t e n s die Substanz sich wieder ausdehnen, aber nun isotherm, indem sie in Verbindung mit einem Wärmebehälter von der konstanten Temperatur T_2 gehalten wird, welcher die Ausdehnungswärme Q_2 hergibt; dabei möge das Volumen bis v'_2 wachsen. D r i t t e n s werde die Substanz noch weiter ausgedehnt, und zwar jetzt adiabatisch, so lange, bis die Temperatur wieder auf T_1 gesunken ist; dann habe das Volumen bis v'_1 zugenommen. Endlich v i e r t e n s werde auch das Volumen durch isotherme Kompression mit Benutzung eines Wärmebehälters von der konstanten Temperatur T_1, welcher die Kompressionswärme aufnimmt, wieder auf den Anfangswert v_1 zurückgebracht, — alles auf umkehrbarem Wege, wie es § 71 ff. beschrieben wurde.

Nach dem ersten Hauptsatz ist für diesen Kreisprozeß (§ 65) die Summe der dem System von außen zugeführten Wärme und der von außen aufgewendeten Arbeit:

$$Q + A = 0. \tag{39}$$

Die der Substanz im ganzen zugeführte Wärme beträgt hier:

$$Q = Q_1 + Q_2, \tag{40}$$

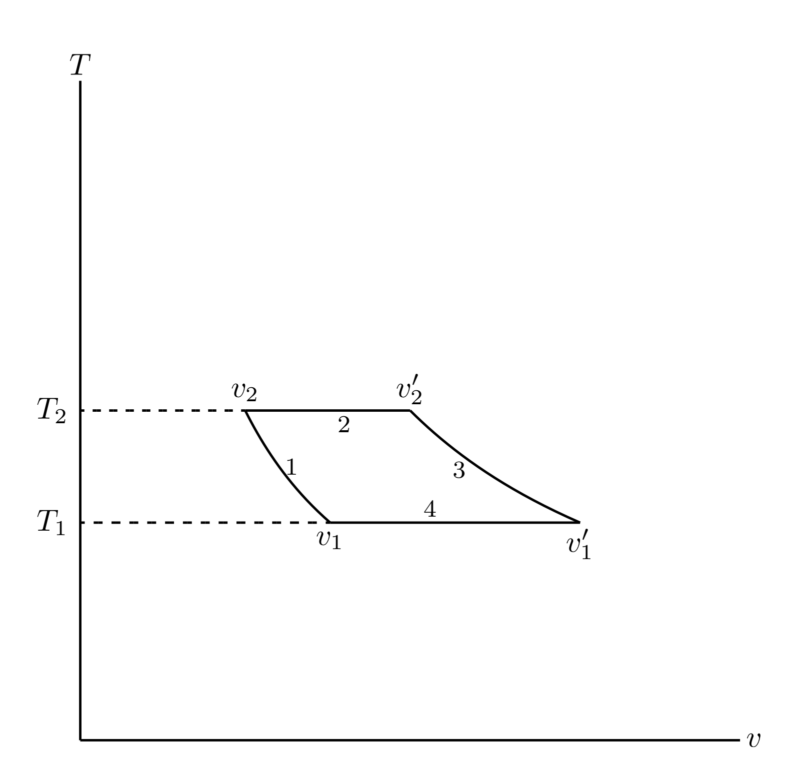


Fig. 3.

wobei Q_1 und Q_2 die von den beiden Wärmebehältern abgegebenen Wärmemengen bezeichnen (Q_1 ist hier negativ). Die äußere Arbeit A läßt sich aus der adiabatischen und aus der isothermen Kompressibilität der angewandten Substanz berechnen: dieselbe beträgt nach (20):

$$A = -\int_{v_1 T_1}^{v_2 T_2} p\,dv - \int_{v_2 T_2}^{v_2' T_2} p\,dv - \int_{v_2' T_2}^{v_1' T_1} p\,dv - \int_{v_1' T_1}^{v_1 T_1} p\,dv,$$

wobei die erste und die dritte Integration auf adiabatischem Wege, die zweite und die vierte auf isothermem Wege zu erfolgen hat.

Setzen wir von nun an ein ideales Gas voraus, so lassen sich die vier Integrale leicht berechnen. Es wird nämlich durch Berücksichtigung von (30) und (36):

$$A = \int_{T_1}^{T_2} c_v\,dT - \frac{R}{m}\int_{v_2}^{v_2'} \frac{T_2}{v}\,dv + \int_{T_2}^{T_2} c_v\,dT - \frac{R}{m}\int_{v_1'}^{v_1} \frac{T_1}{v}\,dv. \tag{41}$$

Die Arbeit bei der adiabatischen Kompression im ersten Teil des Prozesses ist also gerade gleich und entgegengesetzt der Arbeit bei der adiabatischen Ausdehnung im dritten Teil des Prozesses und hebt sich mit dieser fort. Es bleiben übrig die isothermen Arbeiten:

$$A = -\frac{R}{m}\left(T_2 \log \frac{v_2'}{v_2} + T_1 \log \frac{v_1}{v_1'}\right).$$

Nun ist aber der Zustand $v_2 T_2$ aus dem Zustand $v_1 T_1$ durch einen adiabatischen Vorgang entstanden, also ist nach (37):

$$\log T_2 + (\gamma - 1) \log v_2 = \log T_1 + (\gamma - 1) \log v_1$$

und ebenso ist für den anderen adiabatischen Vorgang, der von $v_2' T_2$ bis $v_1' T_1$ führt:

$$\log T_2 + (\gamma - 1) \log v_2' = \log T_1 + (\gamma - 1) \log v_1'.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt unmittelbar:

$$\frac{v_2'}{v_2} = \frac{v_1'}{v_1}$$

und daher:

$$A = -\frac{R}{m}(T_2 - T_1) \log \frac{v_1'}{v_1}.$$

Da in unserem Falle $T_2 > T_1$ und $\frac{v_1'}{v_1} = \frac{v_2'}{v_2} > 1$, so ist hier die gesamte von außen auf das Gas ausgeübte Arbeit A negativ, d. h. es ist äußere Arbeit im ganzen nicht aufgewendet, sondern gewonnen worden. Dagegen ist infolge von (39) und (40)

$$Q = Q_1 + Q_2 = -A \tag{42}$$

positiv, d. h. der Wärmebehälter von der Temperatur T_2 hat mehr Wärme abgegeben, als der Wärmebehälter von der Temperatur T_1 aufgenommen hat.

Der Wert von A in die letzte Gleichung eingesetzt ergibt:

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{R}{m}(T_2 - T_1) \log \frac{v_1'}{v_1}. \tag{43}$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung ergibt sich auch aus der direkten Berechnung der Größen Q_1 und Q_2 einzeln. Während nämlich der Wärmebehälter T_2 in Funktion ist, dehnt sich das Gas isotherm aus, seine

Energie bleibt also ungeändert, und die von außen zugeführte Wärme ist der äußeren Arbeit gleich und entgegengesetzt. Daher hat man durch Vergleich mit dem zweiten Integral in (41):

$$Q_2 = \frac{R}{m} T_2 \log \frac{v_2'}{v_2} = \frac{R}{m} T_2 \log \frac{v_1'}{v_1}$$

und ebenso durch Vergleich mit dem vierten Integral in (41):

$$Q_1 = \frac{R}{m} T_1 \log \frac{v_1}{v_1'} = -\frac{R}{m} T_1 \log \frac{v_1'}{v_1},$$

in Übereinstimmung mit der Gleichung (43).

Es besteht also zwischen den Größen Q_1, Q_2, A außer der Relation (42) noch die andere:

$$Q_1 : Q_2 : A = (-T_1) : T_2 : (T_1 - T_2). \tag{44}$$

§ 91. Der soeben besprochene Carnotsche Kreisprozeß, beliebig oft wiederholt, bildet den Typus einer periodisch wirkenden Maschine, durch welche fortwährend Wärme in Arbeit verwandelt wird. Um dies im einzelnen übersehen zu können, wollen wir nun genauer das Resultat aller Wirkungen ins Auge fassen, welche bei der Ausführung eines solchen Kreisprozesses in der Natur auftreten. Zu dem Zweck vergleichen wir den durch den Prozeß schließlich hervorgerufenen Zustand mit dem am Anfang des Prozesses herrschenden Zustand. Das Gas selbst ist durch den Prozeß schließlich gar nicht verändert worden, es hat gewissermaßen nur als Zwischenträger gedient, um anderweitige Änderungen zu vermitteln, wir können dasselbe also bei der Vergleichung des Endzustandes mit dem Anfangszustand ganz außer Betracht lassen. Dagegen haben die beiden Wärmebehälter ihren Zustand geändert, und außerdem ist eine gewisse positive äußere Arbeit $A' = -A$ gewonnen worden, d. h. es befinden sich am Schluß des Prozesses etwa gewisse Gewichte, die bei der Kompression und bei der Ausdehnung verwendet wurden, auf einer größeren Höhe als am Anfang, oder es ist eine elastische Feder, die zu dem gleichen Zweck diente, am Schluß stärker gespannt als sie es am Anfang war. Andrerseits hat der Wärmebehälter T_2 die Wärmemenge Q_2 abgegeben, der kältere Wärmebehälter T_1 die kleinere Wärmemenge $Q_1' = -Q_1$ empfangen, und die verschwundene Wärme ist äquivalent der gewonnenen Arbeit. Man kann das kurz so ausdrücken, daß man sagt: Die Wärmemenge Q_2 von der Temperatur T_2 ist zum einen Teil (Q_1') zur tieferen Temperatur T_1 übergegangen, zum andern Teil ($Q_2 - Q_1' = Q_2 + Q_1$) in Arbeit verwandelt worden. Man hat also in dem

Carnotschen Kreisprozeß, ausgeführt mit einem idealen Gase, ein Mittel, um einem Körper Wärme zu entziehen und dafür Arbeit zu gewinnen, ohne daß irgendeine andere Veränderung in der Natur zurückbleibt, als daß außerdem eine gewisse andere Wärmemenge aus einem Körper von höherer Temperatur zu einem Körper von tieferer Temperatur übergeht.

Da der beschriebene Prozeß aber umkehrbar ist, so kann man ihn auch in der Weise realisieren, daß bei unveränderten Temperaturen und Volumina die Größen Q_1, Q_2, A ihr Vorzeichen ändern. Dann ist Q_1 und A positiv, $Q_2 = -Q_2'$ negativ, d. h. der wärmere Behälter T_2 empfängt die Wärme Q_2', und zwar zum Teil (Q_1) aus dem kälteren Behälter T_1, zum Teil aus aufgewendeter Arbeit (A). Man hat also in dem umgekehrt ausgeführten Carnotschen Prozeß ein Mittel, um Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper zu schaffen, ohne daß irgendeine andere Veränderung in der Natur zurückbleibt, als daß außerdem eine gewisse Arbeit in Wärme verwandelt wird. Wir werden später sehen, daß für den Erfolg des Carnotschen umkehrbaren Kreisprozesses die Natur des Zwischenträgers prinzipiell unwesentlich ist, daß also ein ideales Gas darin von keiner anderen Substanz übertroffen oder unterboten wird (vgl. § 137).

Drittes Kapitel. Anwendungen auf nichthomogene Systeme.

§ 92. Ein großer Teil der im vorigen Kapitel besprochenen Sätze ist ohne weiteres auch auf den Fall anwendbar, daß die dort behandelte Substanz im Innern nicht vollständig homogen ist, und insofern kann für eine Reihe von allgemeinen Fragen auf die dortigen Ausführungen verwiesen werden. Hier werden vorwiegend nur diejenigen Erscheinungen Gegenstand der Untersuchung sein, welche für die Inhomogenität eines Systems charakteristisch sind.

Wir betrachten im folgenden ein System, welches aus einer Anzahl nebeneinander gelagerter, durch bestimmte Trennungsflächen geschiedener homogener (§ 67) Körper zusammengesetzt ist. Ein solches System kann chemisch homogen sein oder nicht. Den ersten Fall haben wir unter Umständen bei einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf, insofern die Flüssigkeit aus ebensolchen Molekülen bestehen kann wie der Dampf. Den zweiten Fall haben wir immer dann, wenn eine Substanz mit einer chemisch differenten in Berührung ist. Ob ein System physikalisch homogen ist oder nicht, läßt sich durch Aufsuchung etwaiger Trennungsflächen innerhalb des Systems auf optischem Wege, eventuell auch durch andere Mittel, z. B. bei Emulsionen durch Messung der Dampfspannung oder des Gefrierpunktes

(§ 223), in den meisten Fällen zu unzweifelhafter Entscheidung bringen, viel schwieriger ist häufig die Beantwortung der Frage, ob ein System chemisch homogen ist, d. h. aus lauter gleichartigen Molekülen besteht. Daher legen wir auch die erstere und nicht die letztere Einteilung unserer Untersuchung zugrunde.

§ 93. Ein Charakteristikum der Vorgänge in nichthomogenen Systemen sind die im allgemeinen beträchtlichen dabei eintretenden Temperaturänderungen, z. B. beim Verdampfen oder beim Oxydieren. Die Aufrechterhaltung der Anfangstemperatur und des Anfangsdrucks erfordert dann einen beträchtlichen Wärmeaustausch mit der Umgebung und eine entsprechende äußere Arbeit. Ersterer ist aber in der Regel viel bedeutender als letztere, die bei den meisten chemischen Vorgängen ganz vernachlässigt werden kann. Daher mißt man in der Thermochemie die äußeren Wirkungen:

$$Q + A = U_2 - U_1 \tag{45}$$

gewöhnlich in Kalorien (kalorisches Äquivalent der äußeren Wirkungen). Die äußere Arbeit A erscheint darin nur als ein untergeordnetes Glied. Da ferner die meisten chemischen Vorgänge mit Temperaturerhöhung, also, wenn die Anfangstemperatur wiederhergestellt wird, mit Wärmeabgabe nach außen verlaufen (exothermische Vorgänge), so bezeichnet man in der Thermochemie die behufs Wiederherstellung der Anfangstemperatur nach außen abzugebende Wärmemenge als „positive Wärmetönung“ des Prozesses. In unseren Rechnungen werden wir daher für einen Prozeß mit positiver Wärmetönung (z. B. Verbrennung) die von außen zugeführte Wärme Q negativ, für einen mit negativer Wärmetönung (Verdampfung, Schmelzung, Dissoziation) diese Wärme Q positiv zu nehmen haben.

§ 94. Um die Gleichung (45) thermochemisch zu verwerten, ist es zweckmäßig, zur Bezeichnung der Energie U eines Systems in einem bestimmten Zustand ein Symbol zu benutzen, welches die chemische Natur des Systems unmittelbar erkennen läßt. Ein solches Symbol hat J. Thomsen angegeben, indem er die Formel für das Atomgewicht oder Molekulargewicht einer Substanz in Klammern setzt und dadurch die Energie der entsprechenden Gewichtsmenge der Substanz, bezogen auf einen beliebigen Nullzustand, ausdrückt. Durch W. Ostwald ist dann diese Bezeichnung zur allgemeineren Benutzung gelangt. So bezeichnen [Pb], [S], [PbS] die Energien eines Atoms Blei, Schwefel und eines Moleküls Schwefelblei. Um nun auszudrücken, daß die Bildung eines Moleküls Schwefelblei aus einem Atom Blei und einem Atom Schwefel mit einer Wärmetönung von 18 400 cal verbunden ist, während dagegen die äußere Arbeit zu vernachlässigen ist (§ 98), hat man

zu setzen:

$$U_1 = [\mathrm{Pb}] + [\mathrm{S}]$$
$$U_2 = [\mathrm{PbS}]$$
$$A = 0, \qquad Q = -18\,400 \text{ cal}$$

und die Gleichung (45) wird:

$$-18\,400 \text{ cal} = [\mathrm{PbS}] - [\mathrm{Pb}] - [\mathrm{S}]$$

oder in der üblichen Schreibweise:

$$[\mathrm{Pb}] + [\mathrm{S}] - [\mathrm{PbS}] = 18\,400 \text{ cal},$$

d. h. die Energie von Blei und Schwefel in getrenntem Zustand ist um 18 400 cal größer als im chemisch verbundenen Zustand bei gleicher Temperatur. Durch die Benutzung der Formeln für das Verbindungsgewicht hat man zugleich auch eine Kontrolle dafür, daß die beiden verglichenen Energien sich auf das nämliche materielle System beziehen. Einfacher noch würde die Gleichung lauten, wenn man den getrennten Zustand der Elemente Pb und S zum Nullzustand wählt. Denn dann wird (§ 64) $[\mathrm{Pb}] = 0$ und $[\mathrm{S}] = 0$ und man hat kürzer:

$$[\mathrm{PbS}] = -18\,400 \text{ cal}.$$

§ 95. Zur genauen Definition des Zustandes einer Substanz, und damit ihrer Energie, ist aber außer der chemischen Natur und der Gewichtsmenge zunächst noch die Angabe der Temperatur und des Druckes erforderlich. Erstere wird, falls keine besondere Bemerkung darüber gemacht ist, wie auch schon in dem obigen Beispiel geschehen, als die mittlere Zimmertemperatur, also etwa 18° C., angenommen. Ebenso wird der Druck als Atmosphärendruck vorausgesetzt; derselbe hat übrigens, bei gegebener Temperatur, nur wenig Einfluß auf die Energie, bei idealen Gasen überhaupt keinen [Gleichung (35)].

Ferner bedarf es noch der Angabe des Aggregatzustandes. Man kann denselben, falls Verwechslungen zu befürchten sind, dadurch bezeichnen, daß man für den festen Zustand eckige Klammern wie oben, für den flüssigen runde, und für den gasförmigen geschweifte Klammern anwendet. So bedeutet $[H_2O]$, (H_2O), $\{H_2O\}$ die Energie eines Moleküls Wasser als Eis, als Flüssigkeit, und als Dampf. Daher ist für das Schmelzen bei 0°:

$$(H_2O) - [H_2O] = 80 \times 18 = 1440 \text{ cal}.$$

Endlich ist es manchmal wünschenswert, z. B. bei fester Kohle, Schwefel, Arsen, oder bei isomeren Verbindungen, auch noch eine Angabe über die

spezielle Modifikation der Substanz hinzuzufügen. Das kann jedesmal in besonderer Weise geschehen.

Mit diesen Symbolen läßt sich nun wie mit bestimmten Größen rechnen, und dadurch manche Betrachtung wesentlich abkürzen, die sonst nur durch mehr oder minder verwickelte Überlegungen durchzuführen wäre. Vgl. hierzu die Beispiele weiter unten.

§ 96. Zur Bezeichnung der Energie einer Lösung oder Mischung mehrerer Verbindungen kann man die Formeln für die Molekulargewichte mit den entsprechenden Molekülzahlen direkt nebeneinander schreiben. So bedeutet:

$$(\mathrm{H_2SO_4}) + 5(\mathrm{H_2O}) - (\mathrm{H_2SO_4 \cdot 5H_2O}) = 13\,100 \ \text{cal},$$

daß beim Auflösen eines Moleküls Schwefelsäurehydrat in 5 Molekülen Wasser die Wärme 13 100 cal frei wird. Ähnlich gibt die Gleichung:

$$(\mathrm{H_2SO_4}) + 10(\mathrm{H_2O}) - (\mathrm{H_2SO_4 \cdot 10H_2O}) = 15\,100 \ \text{cal}$$

die Wärmetönung beim Auflösen in 10 Molekülen Wasser. Durch Subtraktion der beiden Gleichungen erhält man daraus:

$$(\mathrm{H_2SO_4 \cdot 5H_2O}) + 5(\mathrm{H_2O}) - (\mathrm{H_2SO_4 \cdot 10H_2O}) = 2000 \ \text{cal},$$

d. h. die Verdünnung einer Lösung von 1 Molekül Schwefelsäurehydrat in 5 Molekülen Wasser mit weiteren 5 Molekülen Wasser ergibt eine Wärmetönung von 2000 cal.

§ 97. Erfahrungsgemäß ruft bei sehr verdünnten Lösungen eine weitere Verdünnung keine merkliche Wärmetönung mehr hervor. Daher ist es zur Bezeichnung der Energie einer sehr verdünnten Lösung häufig gar nicht nötig, die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels besonders anzugeben, und man schreibt kurz:

$$(\mathrm{H_2SO_4}) + (\mathrm{aq}) - (\mathrm{H_2SO_4 aq}) = 17\,900 \ \text{cal},$$

um die Wärmetönung auszudrücken, welche bei unendlicher Verdünnung eines Moleküls Schwefelsäurehydrat mit Wasser auftritt. Hierbei bedeutet das Zeichen aq jede beliebige Wassermenge, die zur praktischen Herstellung einer unendlich verdünnten Lösung genügt.

§ 98. Das kalorische Äquivalent der äußeren Arbeit A (§ 93) ist bei chemischen Prozessen, in denen nur feste und flüssige Körper vorkommen, wegen der geringen Volumveränderungen gegen die Wärmetönung in der Regel zu vernachlässigen. Dann ergibt also die Wärmetönung allein die Energieänderung des Systems:

$$U_2 - U_1 = Q$$

und ist infolgedessen nur vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber von dem sonstigen Verlauf des Prozesses abhängig. Anders ist es im allgemeinen, wenn gasförmige Körper an der Reaktion beteiligt sind. Nur bei den Verbrennungsprozessen in der „kalorimetrischen Bombe", welche durch die Forschungen besonders von BERTHELOT und von STOHMANN weitgehende Anwendungen erfahren hat, bleibt das Volumen konstant und daher die äußere Arbeit $= 0$. Auch hier entspricht also die gemessene Wärmetönung direkt der eingetretenen Energiedifferenz. Aber in anderen Fällen kann bei der Mitwirkung von Gasen die äußere Arbeit A einen merklichen Betrag annehmen; derselbe ist wesentlich auch durch den Verlauf des Prozesses bedingt. So kann man z. B. ein Gas sich ausdehnen lassen mit einer äußeren Arbeitsleistung, die innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Wert, bis Null herab, haben kann. Da nun die Energiedifferenz $U_2 - U_1$ nur vom Anfangszustand und vom Endzustand des Systems abhängt, so bedingt eine größere Arbeit, die das System bei Überwindung der äußeren Kräfte leistet, immer eine geringere Wärmetönung des Prozesses und umgekehrt, und um letztere zu finden, muß man außer den Energien auch noch die äußere Arbeit kennen. Hierzu bedarf es also der Angabe der äußeren Bedingungen, unter denen der Prozeß verläuft.

§ 99. Unter allen äußeren Bedingungen, die einen chemischen Prozeß begleiten können, ist die praktisch wichtigste diejenige, daß der Druck konstant bleibt: $p = p_0$ (gewöhnlich eine Atmosphäre). Dann ist die von außen her aufgewendete Arbeit A nach Gleichung (20)

$$A = -\int_1^2 p_0 \, dV = p_0(V_1 - V_2), \tag{46}$$

also gleich dem Produkt des Druckes und der Volumenabnahme des Systems. Dies gibt nach (45):

$$U_2 - U_1 = Q + p_0(V_1 - V_2). \tag{47}$$

Die Volumenabnahme $V_1 - V_2$ des Systems kann man aber in der Regel, unter Vernachlässigung der Volumenänderungen fester und flüssiger Körper, gleich setzen der Volumenabnahme der gasförmigen Teile des Systems; also nach (16):

$$V_1 - V_2 = R\frac{T}{p_0}(n_1 - n_2),$$

wobei n_1 und n_2 die Anzahl der gasförmigen Moleküle des Systems vor und nach der Reaktion bedeuten. Daraus ergibt sich das kalorische Äquivalent

der äußeren Arbeit bei konstantem Druck nach (46) und (34)

$$\frac{A}{a} = \frac{p_0(V_1 - V_2)}{a} = \frac{R}{a} T(n_1 - n_2) = 1,985 \cdot T \cdot (n_1 - n_2) \text{ cal}$$

und die Wärmetönung eines Prozesses bei konstantem Druck:

$$-Q = U_1 - U_2 + 1,985 \cdot T \cdot (n_1 - n_2) \text{ cal.} \tag{48}$$

Wenn z. B. ein Molekulargewicht Wasserstoff und ein halbes Molekulargewicht Sauerstoff, beide von 18°, sich bei konstantem Druck zu flüssigem Wasser von 18° verbinden, so ist zu setzen:

$$U_1 = \{H_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\}$$
$$U_2 = (H_2O)$$
$$n_1 = \tfrac{3}{2}, \qquad n_2 = 0, \qquad T = 291,$$

also die Verbrennungswärme nach (48):

$$-Q = \{H_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - (H_2O) + 860 \text{ cal,}$$

um 860 cal größer, als der Abnahme der Energie, d. h. der Verbrennung ohne äußere Arbeitsleistung entspricht.

§ 100. Schreibt man die Gleichung (47) in der Form:

$$(U + p_0V)_2 - (U + p_0V)_1 = Q,$$

so erkennt man, daß bei Prozessen, die unter konstantem Druck p_0 verlaufen, die Wärmetönung nur abhängt vom Anfangszustand und vom Endzustand, ebenso wie das beim gänzlichen Fortfall der äußeren Arbeit zutrifft. Aber hier ist die Wärmetönung nicht gleich der Differenz der Energien U, sondern gleich der Differenz der Werte, welche die Größe

$$U + pV = W \tag{49}$$

am Anfang und am Ende des Prozesses besitzt. Diese Größe W hat Gibbs daher die „Wärmefunktion bei konstantem Druck“ genannt, sie spielt für die Wärmetönung bei isobaren Prozessen ganz dieselbe Rolle, wie die Energie U für die Wärmetönung bei isochoren Prozessen.

Wenn es sich also um Prozesse bei konstantem Druck handelt, so ist es zweckmäßig, die Symbole $\{H_2\}$, (H_2O) usw. ein für allemal nicht auf die Energie U, sondern auf die Wärmefunktion W zu beziehen, deren Differenz

dann immer direkt die Wärmetönung ergibt. Diese Bezeichnung werden wir daher auch im folgenden anwenden.

§ 101. Um die Wärmetönung irgendeines unter konstantem Druck verlaufenden chemischen Prozesses zu berechnen, genügt es also, die Wärmefunktion W des an dem Prozeß beteiligten materiellen Systems im Anfangszustand und im Endzustand des Prozesses zu kennen. Daher kommt die allgemeine Lösung dieser Aufgabe im wesentlichen darauf hinaus, die Wärmefunktionen aller möglichen materiellen Systeme in allen möglichen Zuständen zu finden. Sehr häufig bieten sich zur Berechnung der Wärmefunktion verschiedene Wege der Überführung aus dem einen Zustand in den andern dar, die dann entweder zur Prüfung der Theorie oder zur Kontrolle der Genauigkeit der Messungen dienen können. So fand J. Thomsen als Neutralisationswärme einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron mit Natronlauge:

$$(\mathrm{NaHCO_3\,aq}) + (\mathrm{NaHO\,aq}) - (\mathrm{Na_2CO_3\,aq}) = 9200 \text{ cal.}$$

Dagegen als Neutralisationswärme einer Kohlensäurelösung:

$$(\mathrm{CO_2\,aq}) + 2\,(\mathrm{NaHO\,aq}) - (\mathrm{Na_2CO_3\,aq}) = 20\,200 \text{ cal.}$$

Die Subtraktion dieser beiden Gleichungen ergibt:

$$(\mathrm{CO_2\,aq}) + (\mathrm{NaHO\,aq}) - (\mathrm{NaHCO_3\,aq}) = 11\,000 \text{ cal.}$$

Das ist die Wärmetönung, welche der Verbindung von Kohlensäure und Natronlauge zu doppeltkohlensaurem Natron entspricht, und die durch eine Messung von Berthelot direkt konstatiert wurde.

§ 102. Oft ist von zwei verschiedenen Wegen der Überführung der eine zur kalorimetrischen Verwertung besser geeignet als der andere. So läßt sich die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff nicht gut direkt messen. Thomsen oxydierte daher eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür einmal mit Wasserstoffsuperoxyd:

$$(\mathrm{SnCl_2 \cdot 2\,HCl\,aq}) + (\mathrm{H_2O_2\,aq}) - (\mathrm{SnCl_4\,aq}) = 88\,800 \text{ cal}$$

einmal mit Sauerstoffgas:

$$(\mathrm{SnCl_2 \cdot 2\,HCl\,aq}) + \tfrac{1}{2}\{\mathrm{O_2}\} - (\mathrm{SnCl_4\,aq}) = 65\,700 \text{ cal.}$$

Die Differenz ergibt:

$$(\mathrm{H_2O_2\,aq}) - \tfrac{1}{2}\{\mathrm{O_2}\} - (\mathrm{aq}) = 23\,100 \text{ cal}$$

als Wärmetönung bei der Zersetzung von gelöstem Wasserstoffsuperoxyd in gasförmigen Sauerstoff und Wasser.

§ 103. Die Bildungswärme des Kohlenoxydgases aus fester Kohle und Sauerstoff läßt sich deshalb nicht direkt bestimmen, weil Kohle niemals ganz zu Kohlenoxyd, sondern immer zum Teil auch zu Kohlendioxyd verbrennt. Daher bestimmten Favre und Silbermann erstens die Wärmetönung bei vollständiger Verbrennung der Holzkohle:

$$[\mathrm{C}] + \{\mathrm{O_2}\} - \{\mathrm{CO_2}\} = 97\,000 \ \text{cal},$$

zweitens die Wärmetönung bei Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd:

$$\{\mathrm{CO}\} + \tfrac{1}{2}\{\mathrm{O_2}\} - \{\mathrm{CO_2}\} = 68\,000 \ \text{cal}.$$

Daraus durch Subtraktion:

$$[\mathrm{C}] + \tfrac{1}{2}\{\mathrm{O_2}\} - \{\mathrm{CO}\} = 29\,000 \ \text{cal},$$

die gesuchte Bildungswärme des Kohlenoxydgases.

§ 104. Hiernach führt die Anwendung der Theorie auch dazu, Wärmetönungen von Prozessen zu berechnen, die gar nicht direkt ausführbar sind. Denn sobald die Wärmefunktion eines Systems auf irgendeinem Wege gefunden worden ist, kann man sie mit beliebigen anderen Wärmefunktionen in Vergleich bringen.

Es handle sich z. B. darum, die Bildungswärme von flüssigem Schwefelkohlenstoff aus fester Kohle und festem Schwefel, die sich nicht direkt verbinden, zu bestimmen. Hierzu kann man folgende meßbare Vorgänge benutzen:

Die Verbrennung von festem Schwefel zu gasförmiger schwefliger Säure:

$$[\mathrm{S}] + \{\mathrm{O_2}\} - \{\mathrm{SO_2}\} = 71\,100 \ \text{cal}.$$

Die Verbrennung von fester Kohle zu Kohlensäure:

$$[\mathrm{C}] + \{\mathrm{O_2}\} - \{\mathrm{CO_2}\} = 97\,000 \ \text{cal}.$$

Die Verbrennung von gasförmigem Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und schwefliger Säure:

$$\{\mathrm{CS_2}\} + 3\,\{\,\mathrm{O_2}\} - \{\mathrm{CO_2}\} - 2\,\{\mathrm{SO_2}\} = 265\,100 \ \text{cal}.$$

Die Kondensation von Schwefelkohlenstoffdampf:

$$\{\mathrm{CS_2}\} - (\mathrm{CS_2}) = 6400 \ \text{cal}.$$

Die Elimination aller übrigen Größen auf rein rechnerischem Wege ergibt die gesuchte Bildungswärme:

$$[\mathrm{C}] + 2\,[\mathrm{S}] - (\mathrm{CS}_2) = -19\,500 \text{ cal},$$

also negativ.

Es ist die wichtigste Methode der organischen Thermochemie, die Bildungswärme einer Verbindung aus ihren Bestandteilen dadurch zu bestimmen, daß man einmal die Verbindung, das andere Mal deren Bestandteile verbrennt.

Methylwasserstoff (Grubengas) liefert bei vollständiger Verbrennung zu Kohlensäure und flüssigem Wasser:

$$\{\mathrm{CH}_4\} + 2\,\{\mathrm{O}_2\} - \{\mathrm{CO}_2\} - 2\,(\mathrm{H}_2\mathrm{O}) = 211\,900 \text{ cal}.$$

Dagegen ist

$$\begin{aligned} \{\mathrm{H}_2\} + \tfrac{1}{2}\{\mathrm{O}_2\} - (\mathrm{H}_2\mathrm{O}) &= 68\,400 \text{ cal}. \\ [\mathrm{C}] + \{\mathrm{O}_2\} - \{\mathrm{CO}_2\} &= 97\,000 \text{ cal}. \end{aligned} \tag{50}$$

Folglich, durch Elimination, die Bildungswärme von Methylwasserstoff aus fester Kohle und Wasserstoffgas:

$$[\mathrm{C}] + 2\,\{\mathrm{H}_2\} - \{\mathrm{CH}_4\} = 21\,900 \text{ cal}.$$

§ 105. Im allgemeinen wird die einer bestimmten, unter konstantem Druck verlaufenden Umwandlung entsprechende äußere Wärme Q von der Temperatur abhängen, bei der die Umwandlung sich vollzieht. Hierfür liefert der erste Hauptsatz der Wärmetheorie folgende Beziehung:

Aus der Gleichung (49) folgt für irgendeine Temperatur T:

$$W_2 - W_1 = Q,$$

für eine andere Temperatur T':

$$W_2' - W_1' = Q',$$

und durch Subtraktion:

$$Q' - Q = (W_2' - W_2) - (W_1' - W_1),$$

d. h. die Differenz der Wärmetönungen $(Q - Q')$ ist gleich der Differenz der Wärmemengen, die zugeführt werden müssen, um das System einmal vor der

Umwandlung (Zustand 1), das andere Mal nach vollendeter Umwandlung (Zustand 2), von T auf T' zu bringen.

Nehmen wir $T' - T$ unendlich klein, so erhalten wir hieraus für die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur:

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{dW}{dT}\right)_2 - \left(\frac{dW}{dT}\right)_1 = C_2 - C_1, \tag{50a}$$

wo C_1 und C_2 nach (49) und (26) die Wärmekapazitäten vor und nach der Umwandlung sind.

So findet man den Einfluß der Temperatur auf die Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu flüssigem Wasser, wenn man die Wärmekapazität des Knallgases: $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ vergleicht mit derjenigen des flüssigen Wassers: H_2O. Die erstere ist gleich der Molekularwärme des Wasserstoffs + der halben Molekularwärme des Sauerstoffs; also nach der Tabelle § 87:

$$C_1 = 6,87 + 3,52 = 10,39,$$

die letztere ist

$$C_2 = 1 \times 18 = 18.$$

Daraus nach (50a):

$$\frac{dQ}{dT} = 7,6.$$

Da Q hier negativ ist, so nimmt die Verbrennungswärme eines Moleküls Wasserstoff mit jedem Temperaturgrad um 7,6 cal ab.

Dritter Abschnitt.

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie.

Erstes Kapitel. Einleitung.

§ 106. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie hat einen von dem ersten Hauptsatz wesentlich verschiedenen Inhalt, da er eine Frage behandelt, die von diesem gar nicht berührt wird, nämlich die Frage nach der Richtung eines in der Natur eintretenden Prozesses. Nicht jede Veränderung nämlich, welche mit dem Prinzip der Erhaltung der Energie verträglich ist, genügt auch den weitergehenden Bedingungen, die der zweite Hauptsatz den in der Natur wirklich vor sich gehenden Prozessen auferlegt; oder mit anderen Worten: das Energieprinzip reicht noch keineswegs aus zur eindeutigen Bestimmung der natürlichen Vorgänge.

Wenn z. B. zwischen zwei Körpern von verschiedener Temperatur Wärmeaustausch durch Leitung stattfindet, so verlangt der erste Hauptsatz oder das Prinzip der Erhaltung der Energie nur, daß die von dem einen Körper abgegebene Wärmemenge gleich ist der von dem anderen Körper aufgenommenen Wärmemenge. Ob aber die Wärmeleitung in der Richtung vom wärmeren zum kälteren Körper erfolgt oder umgekehrt, daraus läßt sich aus dem Energieprinzip allein nicht das mindeste schließen. Überhaupt ist die Frage nach der Größe der Temperatur dem Energieprinzip an sich fremd, wie schon daraus hervorgeht, daß man durch dieses Prinzip nicht zu einer exakten Definition der Temperatur geführt wird.

Ganz ebenso enthält die allgemeine Gleichung (17) des ersten Hauptsatzes keine Aussage über die Richtung des betreffenden Vorgangs; z. B. die Gleichung (50):

$$\{H_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\} - (H_2O) = 68\,400 \text{ cal.}$$

bedeutet nur, daß, wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff bei konstantem Druck zu flüssigem Wasser verbinden, die Herstellung der anfänglichen Temperatur eine bestimmte Wärmeabgabe an die Umgebung erfordert,

und umgekehrt, daß diese Wärme gebunden wird, wenn das Wasser sich in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt; sie erteilt aber keinen Aufschluß darüber, ob sich Knallgas wirklich zu Wasser verbindet, oder ob sich Wasser in Knallgas zersetzt, oder ob der Prozeß überhaupt in irgendeiner Richtung direkt vor sich gehen kann (vgl. § 104). Vom Standpunkt des ersten Hauptsatzes aus betrachtet erscheinen also Anfangszustand und Endzustand eines jeden Prozesses als vollkommen gleichwertig.

§ 107. Es gibt allerdings einen singulären Fall, wo das Energieprinzip allein einem Prozesse eine ganz bestimmte Richtung vorschreibt; dieser Fall tritt dann ein, wenn sich das betrachtete System in einem Zustand befindet, für den eine der verschiedenen Energiearten ein absolutes Maximum oder ein absolutes Minimum besitzt. Dann kann nämlich eine Veränderung offenbar nur in dem Sinne erfolgen, daß die betreffende Energie abnimmt, bez. zunimmt. Dieser singuläre Fall findet sich z. B. verwirklicht in der Mechanik, wenn ein materielles System ruht, wenn also die kinetische Energie ein absolutes Minimum ist: d. h. in einem ruhenden System ist jede Veränderung mit einer Zunahme der kinetischen, folglich, falls keine Einwirkungen von außen stattfinden, mit einer Abnahme der potentiellen Energie verknüpft. Hieraus entspringt ein wichtiger Satz der Mechanik, der die Richtung von selbst eintretender Bewegungen charakterisiert und dadurch auch zur Fixierung der allgemeinen mechanischen Gleichgewichtsbedingung führt. Denn wenn außer der kinetischen auch die potentielle Energie ein Minimum ist, so kann offenbar überhaupt keine Veränderung eintreten, da sich dann keine der beiden Energien auf Kosten der andern vergrößern kann, und das System muß in Ruhe bleiben.

Befindet sich z. B. eine schwere Flüssigkeit in zwei kommunizierenden Röhren auf verschiedenen Niveauhöhen im Ruhezustand, so muß die Bewegung in dem Sinne eintreten, daß das höhere Niveau sinkt, das tiefere steigt, weil dabei der Schwerpunkt des Systems tiefer gelegt wird und dadurch die potentielle Energie, deren Wert mit der Höhe des Schwerpunkts wächst, vermindert wird. Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn die Höhe des Schwerpunkts und mit ihr die potentielle Energie ein Minimum ist, d. h. wenn die Flüssigkeit in beiden Röhren gleich hoch steht. Sobald aber über den Geschwindigkeitszustand der Flüssigkeit keine besondere Voraussetzung eingeführt wird, verliert jener Satz seine Gültigkeit, die potentielle Energie braucht nicht abzunehmen, und das höhere Niveau kann ebensogut steigen wie sinken.

Würde man in der Wärme auch einen Zustand minimaler Energie kennen, so würde für diesen, aber auch nur für diesen singulären Zustand, ein ähnlicher Satz gelten. Da jedoch in Wirklichkeit nicht

einmal dieses zutrifft, so ist es aussichtslos, die allgemeinen Gesetze der Richtung thermodynamischer Veränderungen sowie des thermodynamischen Gleichgewichts auf entsprechende Sätze in der Mechanik, die nur für ruhende Systeme gelten, zurückführen zu wollen.

§ 108. Obwohl aus diesen Darlegungen ersichtlich ist, daß das Energieprinzip im allgemeinen nicht dazu dienen kann, die Richtung eines thermodynamischen Prozesses und damit auch die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts zu bestimmen, so haben doch, wesentlich im Anschluß an den im vorigen Paragraphen besprochenen Satz der Mechanik, die Versuche lange fortgedauert, das Energieprinzip in der einen oder anderen Weise zur Bestimmung der Richtung thermodynamischer Vorgänge nutzbar zu machen, und dadurch mußte der zweite Hauptsatz, der seinerseits gerade diesem Zwecke dient, in manchen Darstellungen ein ganz unklares Ansehen erhalten. Man suchte ihn gewissermaßen als einen Teil des Energieprinzips hinzustellen, indem man alle Untersuchungen, welche sich mit diesen Fragen beschäftigen, unter der hierfür zu engen Bezeichnung „Energetik" zusammenfaßte. Der zweite Hauptsatz kommt aber mit dem Begriff der Energie nicht aus, er läßt sich keineswegs dadurch erschöpfend behandeln, daß man jeden Naturvorgang in eine Reihe Energieverwandlungen zerlegt und nun nach der Richtung jeder einzelnen Verwandlung fragt. Man kann freilich in jedem einzelnen Falle die verschiedenen Energiearten namhaft machen, die sich gegenseitig umsetzen; denn das Energieprinzip muß ja immer erfüllt sein. Aber es bleibt immer eine gewisse Willkür darin bestehen, wie man die Bedingungen der einzelnen Verwandlungen ausdrückt, und diese Willkür läßt sich durch keine allgemeine Festsetzung eindeutig beseitigen.

So findet man auch heute noch manchmal den zweiten Hauptsatz dahin charakterisiert, daß die Verwandlung von Arbeit in Wärme vollständig, die von Wärme in Arbeit dagegen nur unvollständig stattfinden könne, in der Weise, daß jedesmal, wenn ein Quantum Wärme in Arbeit verwandelt wird, zugleich notwendigerweise ein anderes Quantum Wärme eine entsprechende, als Kompensation dienende Verwandlung, z. B. Übergang von höherer in tiefere Temperatur, durchmachen müsse. Dieser Ausspruch ist in gewissen ganz speziellen Fällen richtig; ganz allgemein genommen trifft er aber durchaus nicht das Wesen der Sache, wie der Deutlichkeit halber an einem einfachen Beispiel gezeigt werden soll. Eine der allerwichtigsten mit der Entdeckung des Energieprinzips verknüpften Errungenschaften für die Wärmetheorie ist der in der Gleichung (19) (§ 70) ausgesprochene Satz, daß die gesamte innere Energie eines idealen Gases lediglich von der Temperatur abhängt und nicht vom Volumen. Läßt man nun ein ideales Gas sich unter

Arbeitsleistung ausdehnen, und verhindert man die Abkühlung des Gases durch gleichzeitige Zuleitung von Wärme aus einem Wärmebehälter von höherer Temperatur, so behält das Gas mit seiner Temperatur zugleich auch seine Energie unverändert bei, und man kann sagen, daß die vom Reservoir abgegebene Wärme vollständig in Arbeit verwandelt wird, ohne daß sonst irgendwo ein Energieumsatz stattfindet. Gegen diesen Ausspruch läßt sich nicht das mindeste Tatsächliche einwenden. Nur durch eine veränderte Betrachtungsweise, die aber nicht den physikalischen Tatbestand, sondern nur die Auffassung desselben modifiziert, also auch durch Tatsachen weder gestützt noch widerlegt werden kann, läßt sich der Satz von der „unvollständigen Verwandelbarkeit der Wärme in Arbeit“ aufrecht erhalten, nämlich mit Hilfe der Einführung neuer, nur *ad hoc* ersonnener Energiearten, indem man die Energie des Gases in mehrere Teile zerlegt, die dann einzeln auch vom Volumen abhängen können. Diese Zerlegung muß aber für verschiedene Fälle in verschiedener Weise vorgenommen werden, z. B. für isotherme Prozesse anders als für adiabatische, und erfordert auch für physikalisch einfache Fälle ziemlich verwickelte Betrachtungen. Nun ist von vornherein einleuchtend, daß man aus einer noch so künstlichen Definition, selbst wenn sie in sich keinen Widerspruch enthält, niemals eine neue Tatsache ableiten kann; und um eine solche handelt es sich, wenn man vom ersten Hauptsatz der Wärmetheorie zum zweiten Hauptsatz übergeht.

§ 109. Um die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes klar hervortreten zu lassen, gibt es nur einen einzigen Weg: man führt ihn auf Tatsachen zurück dadurch, daß man Sätze aufstellt, die sich durch Experimente bestätigen oder widerlegen lassen. Ein solcher Satz ist nun der folgende: es ist auf keinerlei Weise möglich, einen Vorgang, in welchem Wärme durch Reibung entsteht, vollständig rückgängig zu machen. In ausführlicherer Erläuterung, etwa mit Exemplifikation auf die oben § 60 besprochenen, zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents von Joule angestellten Reibungsversuche, soll dies besagen: wenn die herabfallenden Gewichte durch die Reibung der Schaufelräder im Wasser oder Quecksilber Wärme erzeugt haben, so läßt sich kein Verfahren ersinnen, das den Anfangszustand jenes Prozesses in der ganzen Natur genau wiederherstellt, d. h. die Gewichte wieder auf die ursprüngliche Höhe schafft, die Flüssigkeit entsprechend abkühlt, und sonst keine Veränderungen zurückläßt. Was dabei an technischen Hilfsmitteln, Apparaten mechanischer, thermischer, chemischer, elektrischer Art verwendet wird, ist ganz gleichgültig. Die in dem Worte „vollständig“ ausgesprochene Bedingung soll nur die sein, daß schließlich überall wieder genau der bekannte Anfangszustand des Reibungsprozesses hergestellt ist, wozu auch notwendig gehört, daß alle etwa benutzten Materialien und

Apparate am Schluß sich wieder genau in demselben Zustand befinden wie am Anfang, als man sie in Benutzung nahm.

Dieser Satz ist nicht *a priori* beweisbar, er stellt auch keine Definition vor, sondern er enthält eine bestimmte, in jedem Einzelfall genau zu präzisierende Behauptung, welche durch Tatsachen geprüft werden kann dadurch, daß man wirklich Versuche in der bezeichneten Richtung anstellt: er ist also entweder richtig oder falsch.

§ 110. Ein anderer derartiger, hiermit in engem Zusammenhang stehender Satz ist der folgende: Es ist auf keinerlei Weise möglich, einen Vorgang, bei welchem sich ein Gas ohne äußere Arbeitsleistung und ohne äußere Wärmezufuhr, also mit konstanter Gesamtenergie ausdehnt (wie § 68 beschrieben), vollständig rückgängig zu machen — das Wort „vollständig" immer in demselben Sinne genommen wie oben. Wollte man den Versuch dazu machen, so könnte man z. B. das Gas, nachdem es seinen neuen Gleichgewichtszustand angenommen hat, zunächst auf sein altes Volumen komprimieren, etwa durch Herabsinkenlassen eines Gewichts. Dann wird äußere Arbeit aufgewendet und zugleich das Gas entsprechend erwärmt. Damit ist an und für sich noch nichts bewiesen, es kommt vielmehr jetzt darauf an, das Gas ganz in seinen ehemaligen Zustand zu bringen und das benutzte Gewicht wieder heraufzuschaffen. Leitet man nun, um das Gas auch auf seine alte Temperatur zurückzubringen, die Kompressionswärme bei konstant gehaltenem Volumen ab, etwa in ein kühleres Wärmereservoir, so müßte, damit der Prozeß vollständig rückgängig wird, dem Reservoir die empfangene Wärme wieder entzogen und ferner das Gewicht auf seine ursprüngliche Höhe gebracht werden, ohne daß anderweitige Veränderungen zurückbleiben. Das ist aber genau dieselbe Aufgabe, deren Unausführbarkeit im vorigen Paragraphen behauptet wurde.

§ 111. Ein dritter hierhergehöriger Satz betrifft die Wärmeleitung. Gesetzt, ein Körper nehme durch Leitung eine gewisse Wärmemenge von einem anderen, höher temperierten, auf, und es handle sich darum, diesen Prozeß vollständig rückgängig zu machen, d. h. die Wärme zurückzuschaffen, ohne daß anderweitige Veränderungen in der Natur übrig bleiben. Bei der Beschreibung des Carnotschen umkehrbaren Kreisprozesses (§ 91) ist schon darauf hingewiesen worden, daß man durch Ausführung des umgekehrt gerichteten Kreisprozesses es stets in der Hand hat, einem Wärmebehälter Wärme zu entziehen und dieselbe auf einen wärmeren Behälter zu übertragen, ohne daß irgendwelche andere Veränderungen zurückbleiben, als daß eine gewisse Arbeit verbraucht ist und die ihr äquivalente Wärme sich in einem der beiden Reservoire vorfindet. Die Aufgabe, den Prozeß der Wärmeleitung vollständig rückgängig zu machen, wäre also gelöst, wenn man auch noch

die letztgenannte Wärme wieder entfernen und dafür die entsprechende Arbeit gewinnen könnte, ohne anderweitige Veränderungen, was wiederum auf das in § 109 als unausführbar bezeichnete Problem hinauskommt.

Weitere Beispiele von Prozessen, an die sich ganz dieselben Betrachtungen knüpfen lassen, wären die Diffusion, das Gefrieren unterkühlter Flüssigkeit, die Kondensation übersättigten Dampfes, jeder explosive Vorgang, überhaupt jeder Übergang eines Systems in einen stabileren Zustand.

§ 112. Definition. Ein Prozeß, der auf keine einzige Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann, heißt „irreversibel“, alle anderen Prozesse „reversibel“. Damit ein Prozeß irreversibel ist, genügt es also nicht, daß er sich nicht von selbst umkehrt — das ist auch bei vielen mechanischen Prozessen der Fall, die nicht irreversibel sind (vgl. § 113) —, sondern es wird erfordert, daß es selbst mit Anwendung sämtlicher in der Natur vorhandenen Reagenzien kein Mittel gibt, um, wenn der Prozeß abgelaufen ist, allenthalben genau den Anfangszustand wiederherzustellen, d. h. die gesamte Natur in den Zustand zurückzubringen, den sie am Anfang des Prozesses besaß. Danach besagen die in den letzten Paragraphen besprochenen Behauptungen, daß die Wärmeerzeugung durch Reibung, die Ausdehnung eines Gases ohne äußere Arbeit und äußere Wärme, die Wärmeleitung usw. irreversible Prozesse sind.[1]

§ 113. Gehen wir nun auf die Frage der tatsächlichen Existenz reversibler und irreversibler Prozesse etwas ein. Reversible Prozesse lassen sich, wenigstens in der Idee, unmittelbar in großer Anzahl angeben. So sind alle diejenigen Prozesse reversibel, welche in der § 71 auseinandergesetzten Ausdrucksweise aus lauter Gleichgewichtszuständen bestehen und daher in allen ihren Teilen direkt umgekehrt werden können, ferner alle vollkommen periodisch verlaufenden Prozesse (ideales Pendel, Planetenbewegung); denn nach Ablauf einer Periode ist der Anfangszustand überall in der ganzen Natur wiederhergestellt. Aber auch sämtliche andere rein mechanischen Prozesse,

---

[1]Der Satz, daß die Wärmeleitung ein irreversibler Prozeß ist, deckt sich genau mit dem von R. Clausius an die Spitze seiner Argumentation gestellten Grundsatz: „Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.“ Denn wie Clausius wiederholt und ausführlich hervorgehoben hat, soll mit diesem Grundsatz keineswegs nur gesagt sein, daß Wärme nicht direkt aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergeht, — das ist selbstverständlich und schon durch die Definition der Temperatur bedingt, — sondern es soll ausgedrückt werden, daß Wärme überhaupt auf keinerlei Weise, durch keinen irgendwie gearteten Vorgang, aus einem kälteren in einen wärmeren Körper geschafft werden kann, ohne daß anderweitige Änderungen („Kompensationen“) zurückbleiben. Nur vermöge dieser weitergehenden Bedeutung des Satzes ist es möglich, aus ihm Schlüsse auf beliebige andere Naturvorgänge zu ziehen.

in denen keinerlei Reibungswärme auftritt, sind reversibel. Denn durch Einführung geeigneter, aus absolut festen Führungen, reibungslosen Gelenken und Röhren, undehnbaren Seilen usw. zusammengesetzten Maschinen kann man stets bewirken, daß die veränderten Systeme wieder vollständig in den Anfangszustand zurückgeführt werden, ohne daß an diesen Maschinen, die ja selber niemals Arbeit erzeugen, irgendeine Veränderung zurückbleibt.

Wenn z. B. eine in zwei kommunizierenden Röhren auf verschiedenen Niveauhöhen befindliche ursprünglich ruhende schwere Flüssigkeit, wie in § 107 beschrieben, durch ihr Gewicht in Bewegung gerät, so wird sie vermöge der gewonnenen lebendigen Kraft die Gleichgewichtslage überschreiten, nach der entgegengesetzten Seite pendeln und schließlich, da keine Reibung vorausgesetzt ist, genau in ihren Anfangszustand zurückkehren. Dann ist der Prozeß vollständig rückgängig geworden und gehört daher zu den reversibeln Prozessen.

Sobald aber die Reibung ins Spiel kommt, ist die Reversibilität mindestens fraglich. Ob es überhaupt irreversible Prozesse gibt, kann man von vornherein nicht wissen und auch nicht beweisen; denn rein logisch genommen ist es sehr wohl denkbar, daß eines Tages ein Mittel aufgefunden würde, durch dessen Anwendung es gelänge, einen bisher als irreversibel angenommenen Prozeß, z. B. einen Vorgang, in welchem Reibung oder Wärmeleitung vorkommt, vollständig rückgängig zu machen. Wohl aber läßt sich beweisen — und dieser Beweis wird im nächsten Kapitel geführt werden —, daß, wenn auch nur in einem einzigen Falle einer der in den §§ 109 ff. als irreversibel bezeichneten Prozesse in Wirklichkeit reversibel wäre, es notwendig auch alle übrigen in allen Fällen sein müßten. Folglich sind entweder sämtliche oben angeführte Prozesse wirklich irreversibel, oder es ist kein einziger von ihnen. Ein Drittes ist ausgeschlossen. Im letzteren Falle stürzt der ganze Bau des zweiten Hauptsatzes zusammen, keine der zahlreichen aus ihm hergeleiteten Beziehungen, so viele einzelne auch durch die Erfahrung bestätigt sind, kann mehr als allgemein bewiesen gelten und die Arbeit der Theorie muß von vorne beginnen. (Die sogenannten Beweise der „Energetik“ gewähren keinen Ersatz; denn sie stellen sich bei näherer Prüfung nur als Umschreibungen des zu Beweisenden heraus, was darzulegen hier nicht der Ort ist.)[1] Aber gerade in diesem Punkte

[1]In manchen Darstellungen findet man den Prozeß der Wärmeleitung in Parallele gestellt mit dem des Herabsinkens einer schweren Flüssigkeit von höherem auf tieferes Niveau, und den Satz, daß in dem einen Fall die Wärme von höherer zu tieferer Temperatur, im andern Fall die Flüssigkeit von höherem zu tieferem Niveau übergeht, als „zweiten Hauptsatz der Energetik“ bezeichnet. Diese Zusammenstellung zeigt besonders deutlich die Verkennung des wirklichen Sachverhalts; denn es ist hierbei

liegt auch die dem zweiten Hauptsatz innewohnende Kraft. Denn ebenso wie jede einzelne Lücke ihn völlig unhaltbar macht, so kommt auch jede einzelne Bestätigung dem Ganzen zugute und verleiht den Schlüssen auch auf scheinbar entfernten Gebieten die volle Bedeutung, die der Satz selber besitzt.

§ 114. Die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik besteht darin, daß er ein notwendiges und hinreichendes Kriterium dafür liefert, ob ein bestimmter in der Natur stattfindender Prozeß reversibel oder irreversibel ist. Da nun die Entscheidung dieser Frage nur davon abhängt, ob der Prozeß sich auf irgendeine Weise vollständig rückgängig machen läßt oder nicht, so kommt es dabei lediglich auf die Beschaffenheit des Anfangszustandes und die des Endzustandes des Prozesses an, nicht aber auf seinen sonstigen Verlauf. Denn es handelt sich nur um die Frage, ob man, ausgehend vom Endzustand, auf irgendeine Weise den Anfangszustand, ohne anderweitig zurückbleibende Änderung, wieder erreichen kann oder nicht. Daher liefert der zweite Hauptsatz für jeden beliebigen in der Natur stattfindenden Prozeß eine Beziehung zwischen denjenigen Größen, welche sich auf den Anfangszustand beziehen, und denjenigen, welche sich auf den Endzustand beziehen. Bei irreversibeln Prozessen ist offenbar der Endzustand durch eine gewisse Eigenschaft vor dem Anfangszustand ausgezeichnet, während bei reversibeln Prozessen diese beiden Zustände in gewisser Hinsicht gleichwertig sind. Der zweite Hauptsatz lehrt diese charakteristische Eigenschaft der beiden Zustände kennen, er lehrt also auch, falls zwei Zustände eines Körpersystems beliebig gegeben sind, von vornherein entscheiden, ob in der Natur ein Übergang vom ersten zum zweiten oder vom zweiten zum ersten Zustand möglich ist, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben. Dazu müssen aber die beiden Zustände vollkommen genau charakterisiert werden, insbesondere müssen außer der chemischen Beschaffenheit des in Frage kommenden Systems auch die physikalischen Bedingungen: Aggregatzustand, Temperatur, Druck, in beiden Zuständen bekannt sein, ebenso wie das bei der Anwendung des ersten Hauptsatzes erfordert wird.

---

gar nicht berücksichtigt, daß der mechanische Zustand eines Körpers nicht allein von der Lage, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängt, während dagegen der thermische Zustand allein durch die Temperatur bestimmt ist. Eine schwere Flüssigkeit kann ebensogut emporsteigen wie herabsinken, die Wärme aber kann nur „herabsinken“. Allgemein genommen ist also jener „zweite Hauptsatz der Energetik“ unrichtig. Beschränkt man den Satz aber ausdrücklich auf ruhende Körper, so ist er wie schon oben (§ 107) ausgeführt wurde, eine Folge des Energieprinzips und es ist daher durchaus unmöglich, irgend etwas Neues aus ihm abzuleiten.

Die vom zweiten Hauptsatz gelieferte Beziehung wird offenbar um so einfacher lauten, je weniger sich der Endzustand vom Anfangszustand unterscheidet. Daher rührt die große Fruchtbarkeit des zweiten Hauptsatzes für Kreisprozesse, die, so verwickelt sie in ihrem Verlauf sonst sein mögen, doch einen von dem Anfangszustand nur wenig verschiedenen Endzustand liefern. Denn da das System, welches den Kreisprozeß durchmacht, sich am Ende desselben genau in dem nämlichen Zustand befindet wie am Anfang, so kann man es bei der Vergleichung beider Zustände ganz außer Betracht lassen (vgl. § 91).

Was nun die mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes betrifft, so kann die Auszeichnung des Endzustandes eines Prozesses vor dem Anfangszustand nur in einer Ungleichung bestehen, welche besagt, daß eine gewisse von dem augenblicklichen Zustand des betreffenden Körpersystems abhängige Größe im Endzustand einen größeren[1] Wert besitzt als im Anfangszustand. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt also, daß in der Natur für jedes Körpersystem eine Größe existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen Veränderungen, die das System allein betreffen, entweder konstant zu bleiben (bei reversibeln Prozessen) oder an Wert zuzunehmen (bei irreversibeln Prozessen). Diese Größe heißt nach Clausius die „Entropie“ des Systems. Die Beweisführung im folgenden Kapitel geht darauf hinaus, den mathematischen Ausdruck der Entropie eines Systems zu bestimmen und den Nachweis ihrer Eigenschaften zu führen, und zwar zunächst für ideale Gase, weil nur für diese eine exakte Zustandsgleichung vorliegt, sodann auf Grund hiervon auch für alle übrigen Substanzen.

§ 115. Da es tatsächlich keinen Prozeß in der Natur gibt, der nicht mit Reibung oder Wärmeleitung verbunden wäre, so sind, wenn der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie richtig ist, sämtliche Naturprozesse in Wirklichkeit irreversibel, und die reversibeln Prozesse bilden nur einen idealen Grenzfall, der aber für die theoretische Beweisführung und für die Anwendung auf Gleichgewichtszustände von erheblicher Wichtigkeit ist.

Zweites Kapitel. Beweis.

§ 116. Da der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie, ebenso wie der erste, ein Erfahrungssatz ist, so kann man von seinem Beweise nur insofern reden, als sein gesamter Inhalt sich aus einem einzigen einfachen Erfahrungssatz von einleuchtender Gewißheit deduzieren läßt. Daher stellen wir folgenden Satz als durch die Erfahrung unmittelbar gegeben an die

[1] oder kleineren, je nach der Definition des Vorzeichens jener Größe.

Spitze: „Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.“[1] Eine solche Maschine könnte zu gleicher Zeit als Motor und als Kältemaschine benutzt werden, ohne jeden anderweitigen dauernden Aufwand an Energie und Materialien, sie wäre also jedenfalls die vorteilhafteste von der Welt. Zwar käme sie dem perpetuum mobile nicht gleich; denn sie erzeugt Arbeit keineswegs aus nichts, sondern aus der Wärme, die sie dem Reservoir entzieht. Deshalb steht sie auch nicht, wie das perpetuum mobile, im Widerspruch mit dem Energieprinzip. Aber sie besäße doch den für die Menschheit wesentlichsten Vorzug des perpetuum mobile: Arbeit kostenlos zu liefern. Denn die etwa in dem Erdboden, in der Atmosphäre, im Ozean enthaltene Wärme bietet sich ebenso, wie der Sauerstoff der Luft, immer in unerschöpflicher Menge einem jeden zur unmittelbaren Benutzung dar. Dieser Umstand ist der Grund, weshalb wir mit dem genannten Satz beginnen. Denn da wir aus ihm den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie deduzieren werden, so sichern wir uns damit zugleich die Aussicht, bei jeder etwa entdeckten Abweichung einer Naturerscheinung von dem zweiten Hauptsatz sogleich eine praktisch höchst bedeutungsvolle Nutzanwendung aus ihr ziehen zu können. Sobald nämlich irgendein Phänomen aufgefunden werden sollte, was einer einzelnen aus dem zweiten Hauptsatz gezogenen Folgerung widerspricht, so müßte der Widerspruch in einer Unrichtigkeit der gemachten allerersten Voraussetzung liegen, und man könnte, an der Hand der Beweisführung Schritt für Schritt zurückgehend, das Phänomen zur Kombination der genannten Maschine benutzen. Wir wollen dieselbe im folgenden zur Abkürzung nach einem Vorschlag von Ostwald ein perpetuum mobile zweiter Art nennen, da sie zu dem zweiten Hauptsatz in derselben Beziehung steht, wie das perpetuum mobile erster Art zum ersten Hauptsatz. Bei allen Einwänden gegen den zweiten Hauptsatz ist also daran festzuhalten, daß sie sich in letzter Linie, falls in der Beweisführung kein Fehler gefunden wird, immer gegen die Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art richten (vgl. § 136).[2]

---

[1] Auf die Temperatur des Reservoirs kommt es hierbei nicht an. Wenn eine solche Maschine mit einem Wärmereservoir von 1000° C möglich ist, so ist eine solche auch mit einem Reservoir von 0° C möglich. Man braucht sich, um dies einzusehen, nur eines passend ersonnenen Carnotschen Kreisprozesses zu bedienen. (§ 91.)

[2] Der hier für den Beweis des zweiten Hauptsatzes gewählte Ausgangspunkt deckt sich vollständig mit dem, welchen Clausius, oder welchen W. Thomson, oder welchen Maxwell für denselben Zweck benutzt hat. Denn der Grundsatz, den jeder dieser drei Forscher an die Spitze seiner Deduktionen gestellt hat, spricht immer, nur in verschiedener Form, die Unmöglichkeit der Realisierung des perpetuum mobile zweiter Art aus. Der obigen Form habe ich lediglich wegen ihrer augenfälligen Bedeutung für

§ 117. Aus der Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art folgt zunächst, daß die Erzeugung von Wärme durch Reibung „irreversibel“ ist (vgl. die Definition § 112). Gesetzt nämlich, die Wärmeerzeugung durch Reibung sei nicht irreversibel, d. h. man hätte eine Methode, um irgendeinen Vorgang, der in Erzeugung von Wärme durch Reibung besteht, auf irgendeine Weise vollständig rückgängig zu machen, so wäre diese Methode eben nichts anderes als ein perpetuum mobile zweiter Art. Denn das, was die Methode leisten würde, wäre identisch mit dem, was das perpetuum mobile zweiter Art leistet: eine Veränderung, die in nichts anderem besteht als in Erzeugung von Arbeit und Absorption der äquivalenten Wärme.

§ 118. Daraus folgt weiter, daß auch die Ausdehnung eines Gases ohne äußere Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr irreversibel ist. Gesetzt nämlich, man hätte eine Methode, diesen Prozeß vollständig rückgängig zu machen, d. h. ein Gas durch irgendein Verfahren auf ein kleineres Volumen zu bringen, ohne daß irgendwelche anderweitige Veränderungen zurückbleiben, so könnte man diese Methode sogleich zur Anfertigung eines perpetuum mobile zweiter Art folgendermaßen verwerten. Man läßt das Gas sich unter Arbeitsleistung ausdehnen, ersetzt dem Gase die dabei verausgabte Energie durch Zuleitung von Wärme aus irgendeinem Reservoir von höherer Temperatur, und verkleinert dann nach der angenommenen Methode das Volumen des Gases wieder auf den Anfangswert, ohne daß anderweitige Veränderungen übrig bleiben. Dieser Prozeß, beliebig oft wiederholt, stellt eine periodisch funktionierende Maschine vor, durch die weiter nichts bewirkt wird, als daß Arbeit geleistet und außerdem dem Reservoir Wärme entzogen wird — also ein perpetuum mobile zweiter Art.

Auf Grund des so bewiesenen Satzes, daß die Ausdehnung eines Gases ohne äußere Arbeitsleistung und Wärmezufuhr irreversibel ist, wollen wir nun zunächst den Beweis des zweiten Hauptsatzes durchführen für diejenige Klasse von Körpern, deren thermodynamische Eigenschaften nach allen Richtungen bekannt sind: für ideale Gase.

§ 119. Wenn man ein ideales Gas unendlich langsam komprimiert oder dilatiert und ihm dabei gleichzeitig Wärme von außen zuführt oder entzieht, so ist nach der Gleichung (22) in jedem unendlich kleinen Teil

die Technik den Vorzug gegeben. Doch ist bisher noch kein einziger bündiger Beweis des zweiten Hauptsatzes aufgestellt worden, der dieses oder eines genau äquivalenten Grundsatzes gar nicht bedarf, so viele Versuche in dieser Richtung auch gemacht worden sind, und ich glaube auch nicht, daß ein solcher Versuch Aussicht auf Erfolg verspricht.

des Prozesses für die Masseneinheit:

$$q = du + p\,dv$$

oder, da für ein ideales Gas nach (32)

$$du = c_v\,dT$$

und nach (14):

$$p = \frac{R}{m}\frac{T}{v},$$

$$q = c_v\,dT + \frac{R}{m}\frac{T}{v}\,dv.$$

Wenn nun die Zustandsänderung adiabatisch erfolgt, so ist $q = 0$, und durch Integration der Gleichung ergibt sich, wie in § 88, daß die Funktion

$$c_v \log T + \frac{R}{m}\log v$$

konstant bleibt. Nennen wir also den Ausdruck:

$$s = c_v \log T + \frac{R}{m}\log v + \text{konst.} \tag{51}$$

nach CLAUSIUS die Entropie der Masseneinheit des Gases, definiert bis auf eine additive Konstante, die durch Festsetzung eines Nullzustandes nach Willkür fixiert werden kann, und dementsprechend:

$$S = M \cdot s = M\left(c_v \log T + \frac{R}{m}\log v + \text{konst.}\right) \tag{52}$$

die Entropie der Masse M des Gases, so bleibt die Entropie des Gases bei der beschriebenen speziellen adiabatischen Zustandsänderung konstant.

§ 120. Bei Wärmezufuhr ändert sich die Entropie des Gases, und zwar in dem hier betrachteten Falle, da:

$$dS = M\left(c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{m}\frac{dv}{v}\right) = M\frac{du + p\,dv}{T} \tag{53}$$

(53a) um: $$dS = M\frac{q}{T} = \frac{Q}{T}$$

sie nimmt also zu oder ab, je nachdem Wärme zugeführt oder abgeleitet wird.

Es ist jedoch hier besonders zu betonen, namentlich auch mit Rücksicht auf eine neuerdings geltend gemachte Ansicht, nach welcher die Zerlegung der zugeführten Wärme Q in die beiden Faktoren T und dS eine allgemeine Eigenschaft der Wärme sein soll, daß die letzte Gleichung (53a) keineswegs allgemein gilt, sondern nur dann, wenn die bei der Zustandsänderung vom Gase geleistete äußere Arbeit den Wert $p\,dV$ hat. Denn die Beziehung (53) gilt ganz allgemein für jeden beliebigen Vorgang, der das Gas auf die Temperatur $T+dT$ und das Volumen $V+dV$ bringt, da sie nur eine andere mathematische Form für die in (52) gegebene Definition der Entropie ist. Sie gilt z. B. auch, wenn das Gas, wie in dem § 68 beschriebenen Prozeß, ohne Leistung äußerer Arbeit in einen neuen Gleichgewichtszustand mit der nämlichen Temperatur T und dem größeren Volumen $V+dV$ übergeführt wird.

Dagegen gilt die Gleichung

$$Q = dU + p\,dV$$

keineswegs immer, sondern ist im allgemeinen durch die andere:

$$Q + A = dU$$

zu ersetzen, wo A, die aufgewendete äußere Arbeit, innerhalb gewisser Grenzen jeden beliebigen Wert haben kann. So ist z. B. $A = 0$, wenn das Gas sich ohne Leistung äußerer Arbeit ausdehnt. Dann ist $Q = dU$, und die Gleichung $Q = T \cdot dS$ wird ungültig.

§ 121. Nun betrachten wir zwei Gase, die sich gegenseitig durch Leitung Wärme mitteilen können, aber im allgemeinen unter verschiedenem Drucke stehen mögen. Nimmt man mit einem dieser Gase oder mit beiden irgendeine umkehrbare Volumenänderung vor, und sorgt gleichzeitig dafür, daß die Temperaturen der Gase sich in jedem Augenblick durch Wärmeleitung ausgleichen und daß mit der äußeren Umgebung keinerlei Wärmeaustausch stattfindet, so ist nach Gleichung (53) für das erste Gas in jedem Zeitelement des Prozesses:

$$dS_1 = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Ebenso für das zweite Gas:

$$dS_2 = \frac{Q_2}{T_2};$$

aber nach der Voraussetzung ist:

$$T_1 = T_2 \qquad \text{und} \qquad Q_1 + Q_2 = 0.$$

Folglich:

$$dS_1 + dS_2 = 0$$

oder für eine endliche Zustandsänderung:

$$S_1 + S_2 = \text{konst.} \tag{54}$$

Die Summe der Entropien beider Gase bleibt also bei der beschriebenen Zustandsänderung konstant.

§ 122. Ein jeder derartiger mit den beiden Gasen ausgeführter Prozeß ist offenbar in allen Teilen reversibel, da er direkt in umgekehrter Richtung ausgeführt werden kann, ohne in anderen Körpern irgendwelche Veränderungen zu hinterlassen. Daraus folgt der Satz, daß es immer möglich ist, die beiden Gase aus einem ganz beliebig gegebenen Zustand durch einen reversibeln Prozeß in irgendeinen anderen von vornherein gegebenen Zustand zu bringen, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben, wenn nur die Summe der Entropien beider Gase in den beiden Zuständen die gleiche ist.[1] Zum Beweis dieses Satzes dient folgendes: Es sei der Anfangszustand gegeben durch die Werte der Temperaturen T_1 und T_2, und der spezifischen Volumina v_1 und v_2 der beiden Gase, der zweite Zustand durch die bez. Werte $T_1'T_2'$ und $v_1'v_2'$. Voraussetzung ist, daß

$$S_1 + S_2 = S_1' + S_2'. \tag{55}$$

Man bringe nun zunächst das erste Gas durch umkehrbare adiabatische Kompression oder Dilatation auf die Temperatur T_2, stelle alsdann eine wärmeleitende Verbindung mit dem zweiten Gas her und komprimiere oder dilatiere das erste Gas unendlich langsam weiter. Dabei wird jetzt Wärme unendlich langsam aus dem ersten in das zweite Gas durch Leitung übergehen oder umgekehrt, es ändert sich daher die Entropie des ersten Gases, und man kann es dahin bringen, daß diese Entropie den Wert S_1' annimmt. Nun ist bei dem beschriebenen Vorgang nach (54) die Summe

[1] Da die Zustände der beiden Gase im übrigen beliebig gegeben sind, so werden die Gase in dem einen Zustand im allgemeinen nicht die nämliche Gesamtenergie besitzen wie im andern; dann ist die Überführung der Gase aus dem einen Zustand in den andern jedenfalls mit Aufwand oder Gewinn fremder Energie verbunden. Diese fremde Energie bringt aber keine Schwierigkeit mit sich; denn wir können sie uns immer als mechanische Arbeit denken, bewirkt etwa durch Hebung oder Senkung von Gewichten. Da die Gewichte nur ihre Lage, nicht aber ihren inneren Zustand verändern, so bleiben in ihnen niemals Änderungen zurück, wie denn überhaupt alle rein mechanischen Vorgänge wesentlich reversibel sind (§ 113).

der Entropien beider Gase konstant $= S_1 + S_2$ geblieben, folglich ist dann die Entropie des zweiten Gases gleich

$$(S_1 + S_2) - S_1'$$

geworden, d. h. nach der Voraussetzung (55) gleich S_2'.

Jetzt trennen wir die beiden Gase wieder und behandeln jedes einzelne adiabatisch umkehrbar, bis es die Temperatur T_1' bez. T_2' angenommen hat. Dann muß das spezifische Volumen v_1' bez. v_2' sein, und der verlangte Zustand ist erreicht.

Der beschriebene Prozeß ist in allen Teilen reversibel, auch sind in anderen Körpern keine Veränderungen zurückgeblieben,[1] insbesondere ist in der Umgebung kein Wärmeverlust oder -gewinn entstanden,[2] die Bedingungen der gestellten Aufgabe sind also alle erfüllt, und der ausgesprochene Satz bewiesen.

§ 123. Ein gleicher Satz läßt sich leicht beweisen für beliebig viele Gase. Es ist immer möglich, ein System von n Gasen aus einem beliebig gegebenen Zustand durch einen reversibeln Prozeß in einen anderen beliebig gegebenen Zustand zu bringen, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben, wenn nur die Summe der Entropien aller Gase in beiden Zuständen die gleiche ist, d. h. wenn

$$S_1 + S_2 + \ldots + S_n = S_1' + S_2' + \ldots + S_n'. \tag{56}$$

Denn durch sukzessive Kombination je zweier Gase des Systems kann man mittels der im vorigen Paragraph beschriebenen Prozesse zunächst die Entropie des ersten Gases, dann die des zweiten, dann die des dritten, usw. auf den verlangten Wert bringen, bis auf die des $(n-1)$ten Gases einschließlich. Nun ist bei jeder der einzelnen nacheinander vorgenommenen Zustandsänderungen die Summe der Entropien sämtlicher Gase konstant geblieben. Haben also die Entropien der $n-1$ ersten Gase ihre verlangten Werte: S_1', S_2',... S_{n-1}', so nimmt die Entropie des $n$ten Gases notwendig den Wert:

$$(S_1 + S_2 + \ldots + S_n) - S_1' - S_2' \ldots - S_{n-1}',$$

d. h. nach (56) den verlangten Wert S_n' an. Alsdann kann man jedes Gas einzeln durch umkehrbare adiabatische Behandlung in den gewünschten Zustand bringen, und die Aufgabe ist vollständig gelöst.

---

[1] Denn die Leistung der erforderlichen mechanischen Arbeiten kann durch Heben oder Senken von unveränderlichen Gewichten erfolgen, bedingt also keine innere Veränderung.

[2] auch keine Dichtigkeitsänderung; denn man kann sich die Gasbehälter in einem Vakuum befindlich denken.

Nennen wir die Summe der Entropien aller Gase die Entropie des ganzen Systems, so können wir sagen: Wenn das Gassystem in zwei verschiedenen Zuständen den gleichen Wert der Entropie besitzt, so läßt sich das System aus dem einen Zustand in den anderen Zustand durch einen reversibeln Prozeß überführen, ohne daß in anderen Körpern Veränderungen zurückbleiben.

§ 124. Nun führen wir den im § 118 bewiesenen Satz ein, daß die Ausdehnung eines idealen Gases ohne äußere Arbeitsleistung und Wärmezufuhr, oder, was dasselbe ist, daß der Übergang eines idealen Gases in einen Zustand größeren Volumens und gleicher Temperatur, ohne äußere Wirkungen, wie in § 68 beschrieben, irreversibel ist. Einem solchen Übergang entspricht nach der Definition (52) eine Vergrößerung der Entropie des Gases. Daraus folgt sogleich, daß es überhaupt unmöglich ist, die Entropie eines idealen Gases zu verkleinern, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben. Denn gäbe es hierfür irgendein Verfahren, so könnte man die irreversible Ausdehnung eines idealen Gases dadurch vollständig rückgängig machen, daß man, nachdem das Gas sich ohne äußere Wirkungen ausgedehnt und seinen neuen Gleichgewichtszustand angenommen hat, zunächst mittels des angenommenen Verfahrens die Entropie des Gases auf ihren ursprünglichen Wert verkleinert, ohne daß in anderen Körpern eine Veränderung zurückbleibt, und dann durch einen umkehrbaren adiabatischen Prozeß, bei welchem die Entropie des Gases konstant bleibt, die ursprüngliche Temperatur und damit auch das ursprüngliche Volumen wiederherstellt. Dann wäre also die erste Ausdehnung vollständig rückgängig gemacht[1] und somit nach § 118 das perpetuum mobile zweiter Art fertig.

§ 125. Ebenso verhalten sich infolgedessen auch zwei und beliebig viele ideale Gase. Es gibt in der ganzen Natur kein Mittel, um die Entropie eines Systems idealer Gase zu verkleinern, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben. Denn jede Vorrichtung, welche dies leisten würde — sie sei mechanischer, thermischer, chemischer, elektrischer Art —, könnte wiederum dazu benutzt werden, um die Entropie eines einzelnen Gases zu verkleinern, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben.

Gesetzt nämlich, die Entropie des Systems, oder die Summe der Entropien aller Gase, sei aus dem Zustand, in welchem die Werte der Entropien S_1, $S_2, \ldots S_n$ sind, auf irgendeine Weise in einen anderen Zustand

[1] daß auch keine mechanische Arbeit zurückbleiben kann, folgt aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, da mit dem ursprünglichen Zustand des Gases zugleich auch dessen ursprüngliche Energie wiederhergestellt ist.

mit den Entropien S_1', $S_2', \ldots$ S_n' übergeführt worden, wobei

$$S_1' + S_2' + \ldots + S_n' < S_1 + S_2 + \ldots + S_n, \tag{57}$$

ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückgeblieben sind. Dann könnte man nach dem im § 123 bewiesenen Satze stets durch einen reversibeln Prozeß, ohne in anderen Körpern Veränderungen zurückzulassen, das System in jeden beliebigen Zustand bringen, in welchem die Summe der Entropien den Wert $S_1' + S_2' + \ldots + S_n'$ besitzt; folglich auch in einen Zustand, in welchem das erste Gas die Entropie S_1, das zweite die Entropie $S_2, \ldots$, das $(n-1)$te die Entropie S_{n-1}, und das $n$te Gas infolgedessen die Entropie:

$$(S_1' + S_2' + \ldots + S_n') - S_1 - S_2 - \ldots - S_{n-1} \tag{58}$$

besitzt. Ist dies geschehen, so lassen sich alle Gase bis auf das $n$te durch umkehrbare adiabatische Prozesse einzeln in ihren ehemaligen Zustand zurückbringen. Nur das $n$te Gas besitzt die Entropie (58), und diese ist nach der Voraussetzung (57) kleiner als die ursprüngliche Entropie S_n war. So ist also im ganzen die Entropie des $n$ten Gases verkleinert worden, ohne daß in anderen Körpern irgendwelche Veränderungen zurückgeblieben sind,[1] und dies hatten wir schon im vorigen Paragraphen als unmöglich nachgewiesen.

Somit ist der am Anfang dieses Paragraphen ausgesprochene allgemeine Satz bewiesen, und wir können daran unmittelbar den folgenden knüpfen.

§ 126. Wenn ein System idealer Gase auf irgendeinem, möglicherweise gänzlich unbekannten Wege in irgendeinen anderen Zustand übergegangen ist, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückgeblieben sind, so ist die Entropie des Systems im Endzustand jedenfalls nicht kleiner, also entweder größer oder, im Grenzfall, ebensogroß als im Anfangszustand, oder: die durch den Prozeß verursachte Gesamtänderung der Entropie ist $\geqq 0$. Im Falle der Ungleichung ist der Prozeß irreversibel, im Fall der Gleichung reversibel.

Die Gleichheit der Entropien in beiden Zuständen bildet also nicht nur, wie in § 123, eine hinreichende, sondern zugleich auch die notwendige Bedingung für die vollständige Reversibilität des Übergangs von dem einen Zustand in den anderen, falls in anderen Körpern keine Änderungen zurückbleiben sollen.

§ 127. Dieser Satz hat einen beträchtlichen Gültigkeitsbereich; denn da über den Weg, auf welchem das Gassystem in den Endzustand gelangt,

[1] Hebung und Senkung von Gewichtsstücken sind keine inneren Veränderungen, vgl. die Anmerkungen zu § 122.

ausdrücklich gar keine beschränkende Voraussetzung gemacht ist, so gilt er nicht etwa bloß für langsam und einfach verlaufende, sondern für beliebig komplizierte physikalische und chemische Prozesse, wenn nur am Schluß derselben in keinem Körper außerhalb des Systems Veränderungen zurückgeblieben sind. Auch darf man nicht glauben, daß die Entropie eines Gases nur für Gleichgewichtszustände Bedeutung hat. Sofern man nur in einer beliebig bewegten Gasmasse jedes hinreichend kleine Massenteilchen als homogen und von bestimmter Temperatur annehmen kann, muß man ihm auch nach (52) einen bestimmten Wert der Entropie zuschreiben, wobei dann M die Masse, v die reziproke Dichte und T die Temperatur des Teilchens sind. Die Summierung über alle Massenteilchen, wobei v und T von Teilchen zu Teilchen variieren können, ergibt dann die Entropie der ganzen Gasmasse in dem betreffenden Zustand, und der Satz bleibt bestehen, daß die Entropie des gesamten Gases bei irgend einer Zustandsänderung in jedem Augenblick zunehmen muß, falls in anderen Körpern keine Veränderungen eintreten. Die Geschwindigkeit der Gasteilchen hat, wie man sieht, gar keinen Einfluß auf den Wert der Entropie, ebensowenig wie die Höhe der als schwer gedachten Teilchen über einer bestimmten Horizontalebene.[1]

§ 128. Die bisher für ideale Gase abgeleiteten Gesetze lassen sich ganz in derselben Weise auch auf beliebige Substanzen übertragen, wobei der Hauptunterschied nur darin besteht, daß man den Ausdruck der Entropie für einen beliebigen Körper im allgemeinen nicht in endlichen Größen hinschreiben kann, weil die Zustandsgleichung nicht allgemein bekannt ist. Doch läßt sich stets beweisen — und dies allein ist der entscheidende Punkt —, daß auch für beliebige andere Körper eine Funktion mit den charakteristischen Eigenschaften der Entropie wirklich existiert.

Wir denken uns mit einem beliebigen homogenen Körper, von der Art, wie wir ihn § 67 ff. betrachtet haben, einen gewissen, reversibeln oder irreversibeln, Kreisprozeß ausgeführt, der also den Körper genau in seinen Anfangszustand zurückbringt. Die äußeren Wirkungen auf den Körper sollen in Arbeitsleistung und in Wärmezufuhr oder -abfuhr bestehen, welch letztere durch eine beliebige Anzahl geeigneter Wärmebehälter vermittelt wird. Nach Beendigung des Prozesses sind in dem Körper gar keine Änderungen zurückgeblieben, nur die Wärmebehälter haben ihren Zustand

[1] Wenn die Bewegung des Gases so tumultuarisch ist, daß man Temperatur und Dichte nicht definieren kann, so verliert natürlich auch die hier gegebene Definition der Entropie ihren Sinn. Für diesen Fall läßt sich vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus, wie L. Boltzmann gezeigt hat, eine andere Definition der Entropie angeben, welche noch allgemeinere Bedeutung besitzt und für stationäre oder nahezu stationäre Zustände in die gewöhnliche übergeht.

geändert. Wir wollen nun als Träger der Wärme in den Behältern lauter ideale Gase annehmen, die etwa auf konstantem Volumen oder auch unter konstantem Druck gehalten werden mögen, jedenfalls aber nur umkehrbaren Volumenänderungen unterworfen sein sollen.[1] Nach dem zuletzt bewiesenen Satze kann die Summe der Entropien aller Gase nicht kleiner geworden sein, da nach Beendigung des Prozesses in keinem anderen Körper, auch nicht in demjenigen, welcher den Kreisprozeß durchgemacht hat, eine Veränderung zurückgeblieben ist.

Bezeichnet nun Q die von einem Wärmebehälter während eines unendlich kleinen Zeitelements an den Körper abgegebene Wärmemenge, T die Temperatur des Behälters in demselben Augenblick,[2] so ist die in demselben Zeitelement erfolgte Entropieänderung des Behälters nach Gleichung (53a):

$$-\frac{Q}{T},$$

daher die im Verlauf aller Zeitelemente erfolgte Entropieänderung sämtlicher Behälter:

$$-\sum \frac{Q}{T}$$

und es gilt nach § 126 die Bedingung:

$$-\sum \frac{Q}{T} \geqq 0$$

oder

$$\sum \frac{Q}{T} \leqq 0.$$

In dieser Form hat Clausius zuerst den zweiten Hauptsatz ausgesprochen.

Eine andere Bedingung für den betrachteten Prozeß liefert der erste Hauptsatz. Denn für jedes Zeitelement des Prozesses ist nach Gleichung (17) § 63:

$$Q + A = dU,$$

wobei U die Energie des Körpers, A die im Zeitelement gegen ihn aufgewendete äußere Arbeit bezeichnet.

§ 129. Nehmen wir nun spezieller an, daß der äußere Druck in jedem Augenblick gleich dem Druck p des ruhend gedachten Körpers ist, so wird

[1] Die Voraussetzung, daß die Gase sich im idealen Zustand befinden, ist nicht an eine bestimmte Grenze der Temperatur gebunden. Denn auch bei den tiefsten Temperaturen verhält sich jedes Gas merklich wie ein ideales, wenn nur die Dichte hinreichend klein genommen wird (§ 21).

[2] Die gleichzeitige Temperatur des Körpers ist hierbei ganz ohne Belang.

die äußere Arbeit nach (20):

$$A = -p \cdot dV,$$

woraus folgt:

$$Q = dU + p\,dV.$$

Sei ferner die Temperatur eines jeden Wärmebehälters in dem Augenblick, wo er in Funktion tritt, gerade gleich der gleichzeitigen Temperatur des Körpers, dann ist der Kreisprozeß reversibel, und die Ungleichung des zweiten Hauptsatzes verwandelt sich in die Gleichung:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

oder, mit Substitution des Wertes von Q:

$$\sum \frac{dU + p\,dV}{T} = 0.$$

In dieser Gleichung kommen nur solche Größen vor, welche sich auf den Zustand des Körpers selber beziehen, man kann dieselbe also interpretieren, ohne auf Wärmereservoire irgendwelchen Bezug zu nehmen. Es ist darin folgender Satz ausgesprochen:

§ 130. Wenn man einen homogenen Körper durch passende Behandlung eine Reihe von stetig aufeinanderfolgenden Gleichgewichtszuständen (§ 71) durchmachen läßt, und ihn so schließlich wieder in seinen Anfangszustand zurückbringt, so liefert das Differential

$$\frac{dU + p\,dV}{T}$$

über alle Zustandsänderungen summiert, den Wert Null. Daraus folgt sogleich, daß, wenn man die Zustandsänderung nicht bis zur Wiederherstellung des Anfangszustandes (1) fortsetzt, sondern bei einem beliebigen Zustand (2) stehen bleibt, der Wert der Summe:

$$\int_1^2 \frac{dU + p\,dV}{T} \tag{59}$$

lediglich abhängt von dem Endzustand (2) und dem Anfangszustand (1), nicht aber von dem Wege des Überganges von 1 zu 2. Denn faßt man zwei verschiedene von 1 zu 2 führende Reihen von Zustandsänderungen ins Auge (etwa die Kurven α und β in Fig. 2, § 75), so kann man diese beiden

Reihen zu einem unendlich langsamen Kreisprozeß kombinieren, indem man etwa die eine Reihe (α) als Hinweg von 1 zu 2, die zweite (β) als Rückweg von 2 zu 1 benutzt. Dann ist nach dem oben Bewiesenen die Summe über den gesamten Kreisprozeß:

$$\int_1^2 \frac{dU + p\,dV}{T} + \int_2^1 \frac{dU + p\,dV}{T} = 0,$$

mithin das erste Integral dem zweiten gerade entgegengesetzt, woraus sich die Richtigkeit des aufgestellten Satzes ergibt.

Der Ausdruck (59) mit den bewiesenen Eigenschaften heißt nach Clausius die Entropie des Körpers im Zustand 2, bezogen auf den Zustand 1 als Nullzustand. Die Entropie eines Körpers in einem bestimmten Zustand ist also, ebenso wie die Energie, vollständig bestimmt bis auf eine additive Konstante, welche von der Wahl des Nullzustandes abhängt.

Bezeichnen wir die Entropie wieder mit S, so ist

$$S = \int \frac{dU + p\,dV}{T}$$

und, was dasselbe bedeutet:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}, \tag{60}$$

auf die Masseneinheit bezogen:

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T}. \tag{61}$$

Für ein ideales Gas ergibt sich hieraus wieder der bekannte Wert (51). Ebenso kann man für jeden anderen Körper, wenn seine Energie $U = Mu$ und sein Volumen $V = Mv$ als Funktionen etwa von T und p bekannt sind, unmittelbar durch Integration den Ausdruck der Entropie bestimmen (vgl. § 254). Da dies jedoch noch für keine andere Substanz vollständig der Fall ist, so muß man sich im allgemeinen mit der Differentialgleichung begnügen. Für den Beweis und für viele Anwendungen des zweiten Hauptsatzes genügt es aber, zu wissen, daß diese Differentialgleichung wirklich die eindeutige Definition der Entropie enthält.

§ 131. Hiernach kann man nun, ebenso wie bei einem idealen Gase, von der Entropie irgend einer Substanz als von einer durch die augenblicklichen Werte von Temperatur und Volumen stets bestimmten endlichen Größe reden,

also auch dann, wenn die Substanz beliebige, reversible oder irreversible, Änderungen erleidet, und die Differentialgleichung (61) für ds gilt, wie das schon oben § 120 bei einem idealen Gas hervorgehoben wurde, für jede beliebige, auch jede irreversible Änderung des Zustandes. In dieser Anwendung des Begriffes der Entropie darf man keinen Widerspruch erblicken mit der Art der Ableitung dieser Größe. Gemessen wird die Entropie in jedem Zustand eines Körpers mittels eines reversibeln Prozesses, der den Körper aus seinem jeweiligen Zustand in den Nullzustand überführt, aber dieser ideale Prozeß hat nichts zu tun mit den Zustandsänderungen, die der Körper in Wirklichkeit erlitten hat oder erleiden wird.

Dagegen ist andrerseits ausdrücklich zu betonen, daß die Differentialgleichung (60) für dS nur für Änderungen der Temperatur und des Volumens, nicht aber für solche der Masse und der chemischen Zusammensetzung des Körpers gilt. Denn von Änderungen der letzteren Art ist bei der Definition der Entropie überhaupt nicht die Rede gewesen.

Endlich bezeichnen wir die Summe der Entropien mehrerer Körper kurz als die Entropie des Systems aller Körper, woraus sich dann auch wieder, ebenso wie oben § 127 bei idealen Gasen, die Entropie eines in seinen einzelnen Teilen ungleichmäßig temperierten und bewegten Körpers durch Summation über alle einzelnen Massenelemente ergibt, solange man innerhalb jedes unendlich kleinen Massenelements die Temperatur und die Dichte als gleichmäßig annehmen kann, während dagegen die Geschwindigkeit und die Schwere gar nicht in den Ausdruck der Entropie eingeht.

§ 132. Nachdem nun die Existenz und der Wert der Entropie für jeden beliebigen Zustand eines Körpers festgestellt ist, bietet es nicht die geringste Schwierigkeit mehr, den von § 118 an beginnenden, oben nur für ideale Gase gelieferten Beweis auf jedes System von Körpern zu übertragen. Man findet wie in § 119, daß bei umkehrbarer adiabatischer Ausdehnung oder Kompression eines Körpers seine Entropie konstant bleibt, während dagegen bei Wärmezufuhr von außen die Entropieänderung beträgt:

$$dS = \frac{Q}{T}, \tag{62}$$

eine Beziehung, die jedoch, ebenso wie § 120 für ideale Gase gezeigt wurde, nur dann gilt, wenn die Volumenänderung des Körpers in umkehrbarer Weise erfolgt. Man findet ferner, wie in § 121, daß bei umkehrbarer Ausdehnung oder Kompression zweier Körper von gemeinsamer Temperatur, die untereinander, aber nicht nach außen hin Wärme durch Leitung austauschen, die Summe der Entropien konstant bleibt, und daran knüpfen

sich dann in ganz derselben Weise die entsprechenden Überlegungen,[1] so daß wir uns nun darauf beschränken können, gleich das allgemeine Resultat auszusprechen: Es ist auf keinerlei Weise möglich, die Entropie eines Systems von Körpern zu verkleinern, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben. Wenn also irgend ein System von Körpern auf irgend eine Weise, durch beliebige physikalische und chemische Änderungen, in einen anderen Zustand übergegangen ist, ohne in anderen Körpern Änderungen zurückzulassen, so ist die Entropie des Systems im Endzustand entweder größer, oder, im Grenzfall, ebensogroß wie im Anfangszustand. Im ersten Fall ist der Prozeß irreversibel, im zweiten reversibel.

§ 133. Die bisher stets notwendige Beschränkung, daß in anderen Körpern keine Veränderungen zurückgeblieben sind, läßt sich einfach dadurch aufheben, daß man alle von etwaigen Veränderungen betroffenen Körper mit in das betrachtete System hineinbezieht. Dann lautet der Satz folgendermaßen: Jeder in der Natur stattfindende physikalische und chemische Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper vergrößert wird. Im Grenzfall, für reversible Prozesse, bleibt jene Summe ungeändert. Dies ist der allgemeinste Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

§134. Wie die Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art zum ersten Hauptsatz, dem Prinzip der Erhaltung der Energie, führt, so hat uns die Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art zum zweiten Hauptsatz geführt, den wir daher passend als das Prinzip der Vermehrung der Entropie bezeichnen.[2] Man kann diesem Prinzip in speziellen Fällen noch andere Formen geben, welche für die praktische Anwendung gewisse Vorzüge

---

[1]Bezüglich der Verallgemeinerung des in § 124 für ein ideales Gas bewiesenen Satzes auf beliebige Substanzen erhebt sich eine gewisse Schwierigkeit für den Fall einer inkompressibeln Substanz, weil eine solche ihr Volumen überhaupt nicht ändern kann und daher auch keiner irreversibeln Ausdehnung fähig ist. Für diesen Fall läßt sich aber der Beweis leicht ergänzen durch Zuhilfenahme eines idealen Gases, welches man mit der Substanz in wärmeleitende Verbindung bringt und dadurch die Entropie der Substanz in passender Weise verändert.

[2]Daß der erste Hauptsatz durch eine Gleichung, der zweite aber nur durch eine Ungleichung ausgedrückt wird, rührt natürlich daher, daß der Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art auch umkehrbar ist, d. h. Arbeit läßt sich weder absolut schaffen noch absolut vernichten, während dagegen der Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art keine Umkehrung zuläßt, da es sehr wohl möglich ist, eine Maschine zu konstruieren, welche weiter nichts bewirkt als Verbrauch von Arbeit und entsprechende Erwärmung eines Reservoirs.

besitzen, besonders für isotherme und isobare Prozesse. Wir werden diese Formen im nächsten Kapitel kennen lernen. Doch ist hier ausdrücklich zu betonen, daß die hier gegebene Form unter allen die einzige ist, welche sich ohne jede Beschränkung für jeden beliebigen endlichen Prozeß aussprechen läßt, und daß es daher für die Irreversibilität eines Prozesses kein anderes allgemeines Maß gibt als den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Entropie. Jede andere Form des zweiten Hauptsatzes ist entweder nur auf unendlich kleine Zustandsänderungen anwendbar, oder sie setzt, auf endliche Zustandsänderungen ausgedehnt, eine spezielle äußere Bedingung voraus, unter welcher der Prozeß verläuft. Näheres hierüber unten § 140 ff.

Die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes ist häufig in einer „Zerstreuung der Energie“ gesucht worden. Indes stellt diese Bezeichnung, welche an den irreversibeln Vorgang der Wärmeleitung und -strahlung anknüpft, die Sache nur von einer Seite dar. Es gibt irreversible Prozesse, deren Endzustand genau dieselben einzelnen Energieformen aufweist wie der Anfangszustand, so z. B. die Diffusion zweier idealer Gase (§ 238), oder die weitere Verdünnung einer sehr verdünnten Lösung. Ein solcher Prozeß ist von keinem merklichen Wärmeübergang, keiner äußeren Arbeit, überhaupt keinem merklichen Umsatz an Energie begleitet,[1] er geht nur deshalb vor sich, weil ihm eine merkliche Vermehrung der Entropie entspricht.[2] Ebensowenig wie von einer zerstreuten Energie kann man im allgemeinen von einer „verlorenen Arbeit“ als einem bestimmten Maß der Irreversibilität reden. Dies ist nur bei isothermen Prozessen möglich (§ 143).

§ 135. Clausius hat den ersten Hauptsatz der Wärmetheorie dahin zusammengefaßt, daß die Energie der Welt konstant bleibt, den zweiten dahin, daß die Entropie der Welt einem Maximum zustrebt. Mit Recht ist dagegen eingewendet worden, daß es keinen Sinn hat, schlechthin von der Energie oder der Entropie der Welt zu sprechen, weil eine derartige Größe gar nicht bestimmt zu definieren ist. Indessen fällt es nicht schwer, die Clausiusschen Sätze so zu formulieren, daß sie sehr wohl einen Sinn ergeben, und daß dasjenige, was an ihnen charakteristisch ist, und was Clausius offenbar mit ihnen sagen wollte, deutlicher zum Ausdruck gelangt.

Die Energie jedes Körpersystems ändert sich nach Maßgabe der Wirkungen, welche von außen her auf das System ausgeübt werden; nur bei Ausschluß aller äußeren Wirkungen bleibt sie konstant. Da nun streng genommen ein System stets äußeren Wirkungen unterliegt — denn eine

[1] Wenigstens wenn man bei der im § 56 gegebenen Definition der Energie stehen bleibt und nicht ad hoc neue Energiearten einführt.

[2] In diesem Falle würde man also viel passender von einer Zerstreuung der Materie als von einer Zerstreuung der Energie reden.

absolute Absperrung ist in der Natur unmöglich —, so tritt im strengen Sinne unter Umständen wohl eine annähernde, aber nie eine absolute Konstanz der Energie eines endlichen Systems ein. Indessen: je räumlich ausgedehnter man das System wählt, um so mehr treten im allgemeinen die äußeren Wirkungen zurück gegen die Größe der Energie des Systems und der Änderungen ihrer einzelnen Teile (vgl. § 66). Denn die äußeren Wirkungen sind von der Größenordnung der Oberfläche, die Energie des Systems aber ist von der Größenordnung des Volumens.[1] Bei sehr kleinen Systemen (Volumenelementen) ist es aus demselben Grunde gerade umgekehrt: hier überwiegen die äußeren Wirkungen derart, daß die Energie des Systems gegen jede einzelne äußere Wirkung vernachlässigt werden kann. Von diesem Satze macht man häufig Gebrauch, z. B. in der Theorie der Wärmeleitung bei der Aufstellung der Grenzbedingungen.

In dem hier besprochenen Falle wird man also sagen können: Je räumlich ausgedehnter das System angenommen wird, um so angenäherter bleibt im allgemeinen seine Energie konstant. Man wird schon einen verhältnismäßig kleinen Fehler begehen, wenn man die Energie unseres Sonnensystems konstant setzt, einen verhältnismäßig noch kleineren, wenn man dasselbe bei dem ganzen uns bekannten Fixsternsysteme tut, und in diesem Sinne hat der Satz: Die Energie eines unendlich großen Systems, oder die Energie der Welt, bleibt konstant, allerdings eine tatsächliche Bedeutung.[2]

Ganz in ähnlicher Weise läßt sich der Satz von der steten Vermehrung der Entropie der Welt verstehen. Je umfassender ein System ist, einen desto kleineren verhältnismäßigen Fehler wird man im allgemeinen begehen, wenn man den Satz ausspricht, daß die Entropie des Systems zunimmt, ganz abgesehen von allen außerhalb des Systems eingetretenen Veränderungen.

§ 136. Zum Schlusse möge noch die prinzipielle Frage nach den etwaigen Grenzen der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes kurz erörtert werden.[3] Wenn dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie irgendwelche

[1]Dieser Satz gilt ganz allgemein für alle physikalischen Vorgänge, falls unvermittelte Fernewirkungen ausgeschlossen werden.

[2]Analytisch läßt sich dies folgendermaßen formulieren: Bezeichnet E die gesamte Energie, die in einem bestimmten sehr großen Raume R enthalten ist, so gilt die Gleichung:

$$\lim_{r=\infty} \frac{1}{E} \frac{dE}{dt} = 0.$$

D. h. die Größe $\log E$ ändert sich um so weniger mit der Zeit, je größer R genommen wird, und nähert sich unbegrenzt der Konstanz.

[3]Die folgenden Betrachtungen erörtern die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes selbstverständlich nur so weit, als sie sich von dem in diesem Werk eingehaltenen, alle atomistischen Hypothesen vermeidenden Standpunkte aus übersehen läßt.

Schranken gesetzt sind, wie gegenwärtig noch viele Naturforscher und Philosophen wollen, so läßt sich doch jedenfalls so viel von vornherein behaupten, daß deren Existenz nur entweder in einer Unrichtigkeit unseres Ausgangspunktes: der Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art, oder in einem Mangel unserer Beweisführung begründet sein kann. Den ersten Einwand haben wir schon am Anfang der Beweisführung (§ 116) als berechtigt anerkannt, er läßt sich durch keine Argumentation beseitigen. Der zweite Einwand aber, der wesentlich darauf hinausläuft, daß zwar die praktische Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art zugegeben wird, nicht aber die absolute, da wir eben mit unseren beschränkten experimentellen Hilfsmitteln gar nicht immer imstande seien, eintretendenfalls die in dem Beweisgang vorausgesetzten idealen Prozesse zur wirklichen Konstruktion eines perpetuum mobile zweiter Art zu verwerten, erweist sich bei näherer Untersuchung als unstichhaltig. Denn es wäre ganz ungereimt, anzunehmen, daß die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes irgendwie mit der größeren oder geringeren Ausbildung der Beobachtungs- bez. Experimentierkunst des Physikers oder Chemikers zusammenhängt. Der Inhalt des zweiten Hauptsatzes hat ja mit dem Experimentieren gar nichts zu tun, er lautet in nuce: „Es existiert in der Natur eine Größe, welche bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen sich immer nur in demselben Sinne ändert.“ Dieser Satz, in dieser Allgemeinheit ausgesprochen, ist entweder richtig oder falsch; aber er bleibt das, was er ist, ohne Rücksicht darauf, ob auf der Erde denkende oder messende Wesen existieren, und ob diese Wesen, wenn sie existieren, die Einzelheiten physikalischer oder chemischer Prozesse um eine, zwei, oder um hundert Dezimalstellen genauer kontrollieren können, als wir das heute zu tun vermögen. Die Grenzen des Satzes, falls sie überhaupt vorhanden sind, können notwendig nur auf demselben Gebiete liegen, wo auch sein Inhalt liegt: in der beobachteten Natur, und nicht im beobachtenden Menschen. Daran ändert der Umstand nichts, daß wir uns zur Ableitung des Satzes menschlicher Erfahrungen bedienen; das ist überhaupt der einzige Weg für uns, um zur Erkenntnis von Naturgesetzen zu gelangen. Sind sie einmal erkannt, so müssen sie auch als selbständig anerkannt werden, soweit wir überhaupt davon reden können, daß ein Naturgesetz unabhängig vom denkenden Geiste Bestand hat; und wer dies leugnen wollte, müßte die Möglichkeit einer Naturwissenschaft überhaupt leugnen.

Mit dem ersten Hauptsatz verhält es sich ganz ähnlich. Der unmittelbarste unter den allgemeinen Beweisen des Energieprinzips ist wohl für die Mehrzahl der vorurteilslosen Naturforscher die Tatsache der Unmöglichkeit des perpetuum mobile erster Art, und doch wird sich heutzutage kaum jemand finden, der die

Gültigkeit des Energieprinzips mit dem Genauigkeitsgrade des experimentellen Nachweises dieses allgemeinen Erfahrungssatzes in Verbindung bringt. Ebenso wird vermutlich die Zeit kommen, wo auch das Prinzip der Vermehrung der Entropie außer Zusammenhang mit menschlicher Experimentierkunst, von einzelnen Metaphysikern wohl gar als *a priori* gültig hingestellt werden wird. Bis dahin wird es aber für den Anhänger sowohl wie für den Gegner des zweiten Hauptsatzes keine wirksamere Waffe zum Kampfe um seine Allgemeingültigkeit geben, als das unablässige Bemühen, den tatsächlichen Inhalt dieses Satzes bis in seine äußersten Konsequenzen zu verfolgen und jede derselben, korrekt formuliert, vor den Richterstuhl der höchsten Instanz, der Erfahrung, zu bringen. Wie die Entscheidung dann auch fallen möge, unter allen Umständen wird uns aus dieser Taktik sicher bleibender Gewinn erwachsen, da wir damit dem Hauptzweck der ganzen Naturforschung dienen: der Bereicherung unseres tatsächlichen Wissens.

Drittes Kapitel. Allgemeine Folgerungen.

§ 137. Die erste Anwendung, welche wir von dem im vorigen Kapitel in die allgemeinste Form gebrachten Entropieprinzip machen wollen, betrifft den früher im § 90 für ein ideales Gas eingehend beschriebenen Carnotschen umkehrbaren Kreisprozeß zwischen zwei Wärmereservoiren, diesmal aber, statt mit einem idealen Gase, ausgeführt mit einem ganz beliebigen System, wobei auch chemische Wirkungen, wofern sie nur reversibel sind, nicht ausgeschlossen werden. Indem wir wegen der Bezeichnungen usw. auf das dort Gesagte verweisen, können wir sogleich das Resultat hier aussprechen.

Der erste Hauptsatz verlangt für den Kreisprozeß, daß die von dem wärmeren Reservoir abgegebene Wärmemenge Q_2 äquivalent ist der Summe der von dem System geleisteten Arbeiten: $A' = -A$ und der von dem kühleren Reservoir aufgenommenen Wärmemenge: $Q'_1 = -Q_1$, also, ebenso wie in (42)

$$Q_2 = A' + Q'_1$$

oder:

$$Q_1 + Q_2 + A = 0. \tag{63}$$

Der zweite Hauptsatz verlangt wegen der Reversibilität des Prozesses, daß alle Körper, welche am Schluß des Prozesses irgendwelche innere Veränderungen aufweisen, — und das sind hier nur die beiden Wärmebehälter — die nämliche Entropiesumme besitzen wie am Anfang. Nun beträgt die

Entropieänderung des ersten Reservoirs nach (62):

$$\frac{Q_1'}{T_1} = -\frac{Q_1}{T_1}, \text{ die des zweiten: } -\frac{Q_2}{T_2}. \tag{64}$$

Also ist die Summe:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \tag{65}$$

woraus in Verbindung mit (63) folgt:

$$Q_1 : Q_2 : A = (-T_1) : T_2 : (T_1 - T_2)$$

genau die Gleichung (44), nur daß hier über die Natur des Systems, mit welchem der Kreisprozeß ausgeführt wurde, gar keine Voraussetzung gemacht ist.

Um also durch einen CARNOTschen reversibeln Kreisprozeß, ausgeführt mit einer beliebigen Substanz zwischen zwei Wärmebehältern von den Temperaturen T_1 und $T_2 > T_1$, die Arbeit A' aus dem wärmeren Behälter zu gewinnen, muß man die Wärmemenge:

$$Q_1' = \frac{T_1}{T_2 - T_1} A'$$

vom wärmeren Behälter zum kälteren übergehen lassen. Oder umgekehrt ausgedrückt: man kann den Übergang der Wärme Q_1' von T_2 auf T_1 mittels eines reversibeln Kreisprozesses dazu benutzen, um die Arbeit

$$A' = \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1' \tag{66}$$

aus dem wärmeren Behälter zu gewinnen.

§ 138. Ist der Kreisprozeß nicht reversibel, kommen also in seinem Verlauf irgendwelche irreversible physikalische oder chemische Änderungen des Systems vor, so bleibt die Energiegleichung (63) bestehen, dagegen tritt für die Entropieänderung der Wärmebehälter statt (65) die Ungleichung ein:

$$-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} > 0.$$

Hierbei ist wohl zu bemerken, daß die Ausdrücke (64) für die Entropieänderung der Wärmebehälter auch hier bestehen bleiben, wenn wir nur die Voraussetzung festhalten, daß T_1 und T_2 die Temperaturen der

beiden Wärmebehälter bedeuten, und daß etwaige Volumenänderungen der als Wärmebehälter dienenden Körper in umkehrbarer Weise stattfinden.

Also:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{67}$$

oder:

$$Q_2 < \frac{T_2}{T_1} Q_1',$$

woraus in Verbindung mit (63) hervorgeht:

$$A' = -A = Q_1 + Q_2 < Q_1 + \frac{T_2}{T_1} Q_1'$$

$$A' < \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1',$$

d. h. die mittels eines Kreisprozesses durch den Übergang der Wärme Q_1' von T_2 auf T_1 aus dem wärmeren Behälter zu gewinnende Arbeit A' ist für einen irreversibeln Prozeß stets kleiner als für einen reversibeln Prozeß. Letztere, durch (66) dargestellte Arbeit gibt also zugleich das Maximum der Arbeit an, welches überhaupt durch einen Kreisprozeß mit irgend einem System durch den Übergang der Wärme Q_1' von T_2 auf T_1 aus dem wärmeren Behälter zu gewinnen ist.

Wenn speziell $A' = 0$, so folgt aus der Energiegleichung (63):

$$Q_2 = -Q_1 = Q_1'$$

und die Ungleichung (67) geht über in:

$$Q_2 \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0.$$

In diesem Falle besteht die ganze durch den Kreisprozeß hervorgerufene Veränderung einfach in dem Übergang der Wärme Q_2 aus dem Behälter von der Temperatur T_2 in den von der Temperatur T_1, und die letzte Ungleichung besagt, daß dieser Übergang immer in der Richtung vom wärmeren zum kälteren Reservoir erfolgt.

Wiederum ein spezieller Fall eines derartigen Prozesses ist der direkte Übergang der Wärme durch Leitung von dem einen Behälter zum anderen, ohne jede tatsächliche Beteiligung des Systems, welches den Kreisprozeß

durchmacht. Die Wärmeleitung ist also, wie man hier sieht, irreversibel, da sie eine Zunahme der Summe der Entropien beider Wärmebehälter bedingt.

§ 139. Machen wir noch die Anwendung auf einen beliebigen, reversibeln oder irreversibeln, Kreisprozeß mit irgend einem System von Körpern, in dessen Verlauf nur ein einziges Wärmereservoir von der konstanten Temperatur T beliebig oft zur Benutzung kommt. Wie auch der Prozeß im einzelnen beschaffen sein mag, am Schluß desselben ist keine andere Entropieänderung in der Natur eingetreten, als diejenige, welche das benutzte Reservoir erlitten hat. Nach dem ersten Hauptsatz ist die Summe der im ganzen von außen auf das System ausgeübten Arbeit A und der im ganzen dem System aus dem Reservoir zugeführten Wärme Q:

$$A + Q = 0.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Entropieänderung des Reservoirs, wenn wir wieder, wie immer, voraussetzen, daß etwaige Volumenveränderungen des Reservoirs in umkehrbarer Weise stattfinden:

$$-\frac{Q}{T} \geqq 0$$

$$\text{oder:} \qquad Q \leqq 0, \qquad \text{folglich:} \qquad A \geqq 0,$$

d. h. es ist Arbeit verbraucht und Wärme im Reservoir erzeugt worden. Diese Ungleichung ist die analytische Formulierung der Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art.

Ist im Grenzfall der Prozeß reversibel, so verschwindet das Ungleichheitszeichen, und es ist *sowohl die Wärme* Q *als auch die Arbeit* A *gleich Null*. Auf diesem Satze beruht die große Fruchtbarkeit des zweiten Hauptsatzes in seiner Anwendung auf isotherme reversible Kreisprozesse.

§ 140. Wir wollen uns jetzt nicht mehr mit Kreisprozessen, sondern mit der allgemeinen Frage nach der Richtung irgend einer in der Natur eintretenden Veränderung eines beliebig gegebenen Systems beschäftigen. Besonders bei den chemischen Vorgängen spielt ja diese Frage eine wichtige Rolle. Der zweite Hauptsatz, in Verbindung mit dem ersten, erteilt hierauf eine allgemeine Antwort, da er eine notwendige Bedingung für jede in der Natur stattfindende Änderung enthält. Wir denken uns irgend ein homogenes oder heterogenes System von Körpern, von gemeinsamer Temperatur T, und fragen nach den Bedingungen des Eintritts irgend einer physikalischen oder chemischen Veränderung.

Nach dem ersten Hauptsatz ist für eine unendlich kleine Zustandsänderung:

$$dU = Q + A, \tag{68}$$

wenn U die Gesamtenergie des Systems, Q die während des betrachteten Vorgangs von außen in das System eintretende Wärmemenge, und A die von außen gegen das System geleistete Arbeit bezeichnet.

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Änderung der Summe der Entropien aller an dem Vorgang irgendwie beteiligten Körper:

$$dS + dS_0 \geqq 0,$$

wenn S die Entropie des Systems, S_0 die Entropie des umgebenden Mediums (atmosphärische Luft, kalorimetrische Flüssigkeit, Gefäßwand) bezeichnet, welches infolge von Arbeitsleistung oder Wärmeabgabe auch an dem Vorgang beteiligt sein kann.

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Vorgänge, die allerdings nur als idealer Grenzfall der in Wirklichkeit möglichen Vorgänge zu betrachten sind (§ 115).

Setzen wir voraus, daß etwaige Volumenänderungen des umgebenden Mediums in umkehrbarer Weise erfolgen, so ist nach (62):

$$dS_0 = -\frac{Q}{T}, \text{ also: } dS - \frac{Q}{T} \geqq 0$$

oder nach (68):

$$dS - \frac{dU - A}{T} \geqq 0. \tag{69}$$

Anders geschrieben:

$$dU - T\,dS \leqq A. \tag{70}$$

In dieser Relation gipfeln alle bisher von verschiedenen Autoren auf verschiedenen Wegen aus dem zweiten Hauptsatz für den Eintritt thermodynamisch-chemischer Veränderungen hergeleiteten Schlüsse. Da der Differentialausdruck links im allgemeinen nicht das vollständige Differential einer bestimmten Größe bildet, so läßt sich die Relation nicht allgemein integrieren, d. h. der zweite Hauptsatz gestattet keinen allgemeinen Ausspruch über eine endliche Zustandsänderung des Systems allein, falls man von den äußeren Bedingungen, denen das System unterworfen ist, nichts Näheres weiß; wie das ja auch von vornherein einleuchtend ist und ebenso auch für den ersten Hauptsatz gilt. Um zu einem Gesetz für eine endliche Zustandsänderung des Systems allein zu gelangen, muß man solche äußere Bedingungen kennen,

welche die Integration des Differentialausdrucks gestatten.[1] Unter diesen sind im folgenden die merkwürdigsten Fälle hervorgehoben.

§ 141. Erster Fall. Adiabatischer Vorgang. Bei Ausschluß des Wärmeaustausches mit der Umgebung ist $Q = 0$, also nach (68):

$$dU = A$$

und infolgedessen nach (70):

$$dS \geqq 0,$$

d. h. die Entropie des Systems nimmt zu oder bleibt konstant. Diesen Fall haben wir schon genügend erörtert.

§ 142. Zweiter Fall. Isothermer Vorgang. Bei konstant gehaltener Temperatur T geht (70) über in:

$$d(U - TS) \leqq A, \tag{70a}$$

d. h. die Zunahme der Größe $(U - TS)$ ist kleiner, im Grenzfall ebensogroß wie die von außen her gegen das System geleistete Arbeit. Da man in der Thermochemie bei der Messung von Wärmetönungen den Endzustand stets auf die Temperatur des Anfangszustandes reduziert, so ist dieser Satz für die Anwendung auf chemische Prozesse besonders geeignet. Setzen wir:

$$U - TS = F, \tag{71}$$

so ist für eine reversible isotherme Zustandsänderung:

$$dF = A,$$

integriert:

$$F_2 - F_1 = \sum A, \tag{72}$$

d. h. bei einem endlichen reversibeln isothermen Vorgang ist die ganze von außen auf das System ausgeübte Arbeit gleich der Zunahme von F, oder

[1] Man spricht zwar manchmal von einem System, das „sich selbst überlassen" ist; aber dies darf natürlich niemals so gedeutet werden, als ob in gewissen Fällen bestimmte Änderungen in dem System vor sich gehen könnten, ohne daß überhaupt äußere Bedingungen vorgeschrieben sind. Denn in der Natur gibt es kein endliches „sich selbst überlassenes" System. Irgendwelche Bedingungen an der Oberfläche sind immer vorhanden, sei es, daß das System in ein Gefäß mit festen oder elastischen Wänden eingeschlossen ist, oder daß es an die freie Atmosphäre grenzt, oder daß es sich in einem evakuierten Raum befindet, usw.

die ganze von dem System nach außen hin geleistete Arbeit ist gleich der Abnahme von F, hängt also nur von dem Anfangs- und Endzustand des Vorgangs ab. Ist $F_1 = F_2$, wie z. B. bei einem Kreisprozeß, so ist die äußere Arbeit gleich Null. (Vgl. § 139.)

Da somit die Funktion F zu der äußeren Arbeit in ganz derselben Beziehung steht, wie die Energie U nach der Gleichung (17) zu der Summe von äußerer Arbeit und äußerer Wärme, so heißt F nach H. v. Helmholtz die „freie Energie“ des Systems (vollständiger würde sie heißen: „freie Energie für isotherme Vorgänge“), und dementsprechend U die „Gesamtenergie“, und der Rest:

$$U - F = TS = G$$

die „gebundene“ Energie des Systems. Letztere liefert demnach für einen reversibeln isothermen Vorgang durch ihre Änderung die äußere Wärmeaufnahme. Man kann dies auch so ausdrücken: Bei reversibeln isothermen Prozessen zerfällt der Satz der Erhaltung der Energie:

$$U_2 - U_1 = \sum A + \sum Q$$

in zwei getrennte Teile: den Satz der freien Energie:

$$F_2 - F_1 = \sum A,$$

und den Satz der gebundenen Energie:

$$G_2 - G_1 = \sum Q.$$

Aber es ist wohl zu beachten, daß diese Zerlegung nur für reversible isotherme Änderungen durchführbar ist.

Bei irreversibeln isothermen Vorgängen ist nach (70a):

$$dF < A,$$

integriert:

$$F_2 - F_1 < \sum A, \tag{73}$$

d. h. die freie Energie nimmt weniger zu als der verbrauchten Arbeit entspricht. In Verbindung mit dem obigen Resultat für reversible Prozesse kann man dies auch so formulieren: Bei irreversibeln isothermen Prozessen ist die verbrauchte Arbeit immer größer, also die gewonnene Arbeit immer kleiner als diejenige Arbeit, welche man bei der nämlichen Zustandsänderung des Systems verbrauchen bez. gewinnen würde, wenn sie auf reversibelm

Wege vor sich ginge. Denn die letztere wird eben nach (72) durch die Differenz der freien Energie am Anfang und am Ende des Prozesses gegeben.

Daher liefert ein, im übrigen beliebiger, reversibler Übergang des Systems von einem Zustand zu einem anderen immer das Maximum der Arbeit, welches überhaupt aus einem isothermen Übergang des Systems von dem einen Zustand zum anderen gewonnen werden kann, während bei jedem irreversibeln Übergang ein gewisser Arbeitsbetrag, nämlich die Differenz des Maximums der zu gewinnenden Arbeit (Abnahme der freien Energie) und der wirklich gewonnenen Arbeit, verloren geht.

Wenn hier davon gesprochen wird, daß der Übergang eines Systems aus einem Zustand in einen anderen einmal auf irreversibelm, einmal auf reversibelm Wege vorgenommen wird, so liegt darin kein Widerspruch mit dem anderen, selbstverständlichen Satze, daß zwischen zwei Zuständen eines Systems nur entweder ein reversibler oder ein irreversibler Übergang möglich ist, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben. In dem hier betrachteten Falle können in der Tat Änderungen in einem anderen Körper zurückbleiben, nämlich in dem das System umgebenden Medium, welches nach § 140 im allgemeinen positive oder negative Wärme an das System abgibt, und in unserem Falle abgeben m u ß, um das System auf konstanter Temperatur zu erhalten.

§ 143. Erfolgt ein isothermer Prozeß, wie die meisten chemischen Prozesse, mit verschwindend kleiner Arbeitsleistung:

$$\sum A = 0,$$

so ist nach (73):

$$F_2 - F_1 < 0,$$

d. h. die freie Energie nimmt ab. Die Größe dieser Abnahme kann man als ein quantitatives Maß benutzen für die Arbeit der Kräfte (chemische Verwandtschaft, Affinität, Avidität), welche den Prozeß veranlassen; dieselbe geht dabei als äußere Arbeit verloren.

Es werde z. B. eine wäßrige Lösung eines nichtflüchtigen Salzes durch Zusatz von Wasser auf isothermem Wege verdünnt, indem die Verdünnungswärme von einem passenden Wärmereservoir aufgenommen oder geliefert wird, je nachdem die Energie U_2 der verdünnten Lösung (Endzustand) kleiner oder größer ist als die Summe U_1 der Energie der unverdünnten Lösung und der Energie der zugesetzten Wassermenge (Anfangszustand). Die freie Energie F_2 der verdünnten Lösung dagegen ist nach der letzten Ungleichung notwendig kleiner als die Summe F_1 der freien Energie der unverdünnten Lösung und der freien Energie des

zugesetzten Wassers. Der Betrag der Abnahme der freien Energie, oder die von der „Anziehungskraft der Lösung auf das Wasser“ beim Verdünnen geleistete Arbeit, kann gemessen werden, indem man den Verdünnungsprozeß auf irgend einem reversibeln isothermen Wege vollzieht, wobei dann nach Gleichung (72) dieser Arbeitsbetrag wirklich als äußere Arbeit gewonnen wird. Ein solcher reversibler Übergang ist z. B. folgender: Man lasse das zuzusetzende Wasser zunächst bei konstanter Temperatur unter dem Druck seines gesättigten Dampfes unendlich langsam verdampfen. Wenn alles in Dampf verwandelt ist, lasse man den Dampf sich isotherm und umkehrbar weiter ausdehnen, so lange, bis die Dichte des Dampfes derjenigen gleich ist, welche gesättigter Wasserdampf bei der betreffenden Temperatur in Berührung mit der Lösung besitzt. Nun bringe man den Dampf mit der Lösung in dauernde Berührung; das Gleichgewicht wird dadurch nicht gestört. Schließlich kondensiere man durch unendlich langsame isotherme Kompression den unmittelbar über der Lösung befindlichen Wasserdampf vollständig; er verteilt sich dann gleichmäßig durch die ganze Lösung. Dieser isotherme Prozeß besteht aus lauter Gleichgewichtszuständen, er ist also reversibel, und die durch ihn gewonnene äußere Arbeit repräsentiert daher zugleich die bei direkter Mischung eingetretene Abnahme der freien Energie: $F_1 - F_2$. Eine jede andere Methode der isothermen reversibeln Überführung von Wasser in die Lösung muß natürlich den nämlichen Wert dieser Differenz liefern. Daher kann man z. B. die elektromotorische Kraft einer galvanischen Konzentrationskette aus dem Dampfdruck der Lösung berechnen (Helmholtz).

Nehmen wir als weiteres Beispiel ein Knallgasgemenge, das durch einen elektrischen Funken zur Explosion gebracht wird. Der Funken spielt hier nur eine sekundäre Rolle, als auslösende Wirkung, da seine Energie gegen die übrigen zum Umsatz gelangenden Energiemengen nicht in Betracht kommt. Die Arbeit der chemischen Verwandtschaftskräfte, welche sich in diesem Prozeß betätigt, wird gemessen durch diejenige Arbeit, die man durch die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gewinnen könnte, wenn dieselbe auf irgend einem reversibeln Wege vorgenommen würde. Durch Division dieser Arbeit durch die Zahl der oxydierten Wasserstoffmoleküle erhält man ein Maß für die Größe der Kraft, mit welcher ein Wasserstoffmolekül sich zu oxydieren strebt. Doch hat diese Definition der chemischen Kraft zunächst nur insofern Bedeutung, als sie eben mit jener Arbeit zusammenhängt.

§ 144. In dem Ausdruck (71) der freien Energie überwiegen bei chemischen Vorgängen die Änderungen des ersten Gliedes: U oft bei weitem die des zweiten Gliedes: TS. Deshalb kann man häufig statt der Abnahme

von F auch die Abnahme von U, d. h. die Wärmetönung, als ein Maß der chemischen Arbeit ansehen, und den Satz aussprechen, daß die ohne äußere Arbeit eintretenden chemischen Umwandlungen im Sinne größter Wärmeentwickelung erfolgen (Prinzip von Berthelot). Indessen bei hohen Temperaturen, wo T, und bei Gasen und verdünnten Lösungen, wo S groß wird, kann man die Vernachlässigung des Gliedes TS nicht ohne merklichen Fehler begehen. Daher erfolgen bei höherer Temperatur und in Gasen und verdünnten Lösungen chemische Änderungen häufig auch in der Richtung steigender Gesamtenergie, d. h. unter Wärmeabsorption.

§ 145. Bei allen diesen Sätzen ist streng daran festzuhalten, daß sie sich nur auf isotherme Zustandsänderungen beziehen. Um die Frage zu beantworten, wie sich die freie Energie bei anderen Zustandsänderungen verhält, hat man nur aus (71) das vollständige Differential zu bilden:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

und dies in die allgemein gültige Beziehung (70) einzusetzen. Man erhält dann für einen beliebigen physikalischen oder chemischen Vorgang:

$$dF \leqq A - SdT,$$

d. h. wenn die Temperatur sich ändert, besteht eine wesentlich verwickeltere Beziehung zwischen der geleisteten Arbeit A und der Änderung der freien Energie F, — eine Beziehung, die sich im allgemeinen wohl kaum fruchtbar verwerten läßt.

§ 146. Berechnen wir den Wert der freien Energie für ein ideales Gas. Da hierfür nach Gleichung (35)

$$U = Mu = M(c_v T + b) \qquad (b \text{ konstant})$$

und nach Gleichung (52)

$$S = M(c_v \log T + \frac{R}{m} \log v + a), \qquad (a \text{ konstant})$$

so ist nach (71)

$$F = M\left\{T(c_v - a - c_v \log T) - \frac{RT}{m} \log v + b\right\} \tag{74}$$

also behaftet mit einer additiven linearen Funktion von T, die hier ganz nach Willkür fixiert werden kann. Bezüglich der Konstanten b läßt sich

diese Willkür auf thermodynamischem Wege überhaupt nicht beseitigen. Dagegen ergibt sich ein Verfahren zur Berechnung der Konstanten a aus dem Nernstschen Wärmetheorem. (Vgl. § 287.)

Bei einer isothermen Zustandsänderung des Gases ist nach § 142:

$$dF \leqq A$$

oder nach (74)

$$dF = -\frac{MTR}{m}\frac{dv}{v} = -pdV \leqq A.$$

Ist die Zustandsänderung reversibel, so ist also die von außen aufgewendete Arbeit $A = -pdV$. Ist aber die Änderung irreversibel, so gilt das Ungleichheitszeichen, d. h. die Kompressionsarbeit ist größer, oder die Ausdehnungsarbeit geringer als diejenige Arbeit, welche man bei reversibler Volumenänderung aufwenden bez. gewinnen würde.

§ 147. Dritter Fall. Isotherm-isobarer Vorgang. Wenn außer der Temperatur T auch der äußere Druck p, unter dem das System stehen möge, andauernd konstant gehalten wird, so läßt sich der Betrag der von außen aufgewendeten Arbeit angeben:

$$A = -pdV$$

und der Ausdruck in (69) stellt ein vollständiges Differential vor:

$$d\left(S - \frac{U + pV}{T}\right) \geqq 0.$$

Man kann also dann auch für endliche Zustandsänderungen den Satz aussprechen, daß die Funktion:

$$S - \frac{U + pV}{T} = \Phi \tag{75}$$

notwendig zunimmt, und nur im Grenzfall, für reversible Änderungen, konstant bleibt.

§ 148. Gleichgewichtsbedingungen. Die allgemeinste aus der Thermodynamik für ein Körpersystem abzuleitende Gleichgewichtsbedingung beruht auf dem Satz, daß in einem System dann keine Veränderung eintreten kann, wenn eine zu einer Veränderung notwendige Bedingung in keiner Weise erfüllbar ist.

Nun ist nach (69) für jede in Wirklichkeit eintretende Veränderung eines Systems:

$$dS = \frac{dU - A}{T} > 0.$$

Denn das Gleichheitszeichen würde nur idealen Änderungen entsprechen, und ideale Änderungen treten in der Natur nicht ein. Folglich muß Gleichgewicht bestehen, wenn für j e d e mit den gegebenen festen Bedingungen des Systems verträgliche Zustandsänderung:

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} \leqq 0.$$

Hier bezieht sich das Zeichen δ, im Gegensatz zum Zeichen d, das der wirklichen Veränderung entspricht, auf irgend eine beliebige virtuelle unendlich kleine Zustandsänderung des Systems.

§ 149. In den meisten von uns weiter zu behandelnden Fällen ist, wenn eine gewisse virtuelle unendlich kleine Zustandsänderung mit den festen Bedingungen des Systems verträglich ist, auch die gerade entgegengesetzte, durch die entgegengesetzten Vorzeichen aller Variationen dargestellte Zustandsänderung mit ihnen verträglich. Das gilt immer dann, wenn die festen Bedingungen durch Gleichungen, nicht durch Ungleichungen ausgedrückt werden. In einem solchen Falle könnte man, falls für eine virtuelle Änderung in obiger Bedingung das Zeichen $<$ gelten würde, einfach die entgegengesetzte Variation nehmen, um eine Zustandsänderung zu erhalten, welche den Bedingungen der wirklichen Vorgänge genügt und daher in der Natur eintreten kann. Hier ist also das Gleichgewicht nur dann nach allen Richtungen hin gesichert, wenn für jede mit den festen Bedingungen verträgliche Änderung:

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} = 0. \tag{76}$$

Diese Gleichung spricht eine für das Gleichgewicht hinreichende, aber, wie wir eben sahen, nicht gerade in allen Fällen notwendige Bedingung aus. Ja selbst wenn die festen Bedingungen eine Umkehrung der Vorzeichen aller Variationen gestatten, besteht erfahrungsgemäß manchmal Gleichgewicht, ohne daß die letzte Gleichung erfüllt ist, d. h. es tritt unter Umständen in der Natur eine Veränderung nicht ein, obwohl sie sowohl den festen Bedingungen als auch den Forderungen des zweiten Hauptsatzes Genüge leisten würde. Man wird dadurch zu dem Schlusse geführt, daß sich in einem solchen Falle dem Eintritt der Veränderung eine Art Widerstand entgegenstellt, der wegen der Richtung, in welcher er wirkt, in manchen Fällen auch Trägheitswiderstand oder passiver Widerstand genannt wird. Solch ein Gleichgewichtszustand ist immer in gewissem Sinne labil; denn oft genügt eine geringfügige und mit den im System vorhandenen Größen quantitativ gar nicht vergleichbare Störung, um die Veränderung, dann oft

mit großer Heftigkeit, eintreten zu lassen. Beispiele hierfür bieten eine unter ihre Gefriertemperatur abgekühlte Flüssigkeit, ein übersättigter Dampf, eine übersättigte Lösung, eine explosible Substanz usw. Wir werden uns vorwiegend mit den Bedingungen des stabilen Gleichgewichts beschäftigen, wie sie aus der Bedingung (76) folgen.

Diese Gleichung läßt sich unter gewissen Umständen als Maximum- oder Minimumbedingung aussprechen, nämlich immer, aber auch nur dann, wenn die äußeren Bedingungen, unter denen das System gehalten wird, derart sind, daß die linke Gleichungsseite als Variation einer bestimmten endlichen Funktion dargestellt werden kann. Im folgenden sind die wichtigsten derartigen Fälle hervorgehoben; sie entsprechen ganz den oben für gewisse spezielle Veränderungen abgeleiteten Sätzen, aus deren Inhalt auch unmittelbar zu erkennen ist, ob es sich hier um ein Maximum oder um ein Minimum handelt.

§ 150. Erster Fall (§ 141). Bei Ausschluß des Wärmeaustausches mit der Umgebung ist nach dem ersten Hauptsatz:

$$\delta U = A$$

und daher aus (76)

$$\delta S = 0. \tag{77}$$

D. h. unter allen Zuständen des Systems, die bei verhinderter äußerer Wärmezufuhr auseinander hervorgehen können, ist der Gleichgewichtszustand durch ein Maximum der Entropie ausgezeichnet. Wenn es mehrere Zustände gibt, in welchen die Entropie einen Maximalwert besitzt, so stellt jeder derselben einen Gleichgewichtszustand dar. Wenn aber der Wert der Entropie in einem bestimmten Zustand größer ist als in allen übrigen in Betracht kommenden, so bezeichnet dieser Zustand das absolut stabile Gleichgewicht. Denn von ihm aus ist überhaupt keine Veränderung mehr möglich.

§ 151. Zweiter Fall (§ 142). Bei konstant gehaltener Temperatur geht (76) über in:

$$\delta\left(S - \frac{U}{T}\right) + \frac{A}{T} = 0$$

oder nach (71):

$$-\delta F = -A,$$

d. h. unter allen Zuständen, die das System bei konstant gehaltener Temperatur annehmen kann, ist ein Gleichgewichtszustand dadurch ausgezeichnet, daß die freie Energie des Systems nicht abnehmen kann, ohne daß das System gleichzeitig eine äquivalente Arbeit nach außen hin leistet.

Wenn der Betrag der äußeren Arbeit zu vernachlässigen ist, wie bei konstant gehaltenem Volumen, oder bei vielen chemischen Vorgängen, so ist $A = 0$, und die Bedingung des Gleichgewichts lautet:

$$\delta F = 0,$$

d. h. unter allen Zuständen, die bei konstant gehaltener Temperatur ohne Leistung äußerer Arbeit auseinander hervorgehen können, ist der stabilste Gleichgewichtszustand durch das absolute Minimum der freien Energie ausgezeichnet.

§ 152. Dritter Fall (§ 147). Wird außer der Temperatur T der Druck p, dem das System unterworfen ist, gleichmäßig und konstant gehalten, so hat man

$$A = -p\,\delta V \tag{78}$$

und die Gleichgewichtsbedingung (76) wird:

$$\delta\left(S - \frac{U + pV}{T}\right) = 0$$

oder nach (75)

$$\delta\Phi = 0, \tag{79}$$

d. h. bei konstanter Temperatur und konstantem Druck nimmt das System im stabilsten Gleichgewicht denjenigen Zustand an, welchem das absolute Maximum der Funktion Φ entspricht.

Wir werden im nächsten Abschnitt Gleichgewichtszustände verschiedener Systeme auf Grund der hier abgeleiteten Sätze betrachten, und dabei nach der Reihe von einfacheren zu komplizierteren Fällen aufsteigen.

§ 152a. Bei der mathematischen Behandlung thermodynamischer Gleichgewichtsprobleme ist in erster Linie von Wichtigkeit die Wahl der unabhängigen Variabeln. Je nachdem diese in der einen oder der anderen Weise getroffen wird, treten andere charakteristische Funktionen in den Vordergrund, und hierdurch unterscheidet sich die Form der Darstellung bei den verschiedenen Autoren. In jedem Falle, bei jeder Wahl der unabhängigen Variabeln, existiert nämlich, wie zuerst Massieu gezeigt hat, eine charakteristische Funktion, aus deren Ausdruck alle thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems eindeutig, durch einfache Differentiation, abgeleitet werden können, und zwar ist dies immer gerade diejenige Funktion, deren Maximum bzw. Minimum bei

Konstanthaltung der betreffenden unabhängigen Variabeln gemäß den Sätzen der letzten Paragraphen das thermodynamische Gleichgewicht charakterisiert.

Wenn z. B. als unabhängige Variable die Energie U und das Volumen V gewählt werden, so stellt die Entropie S die charakteristische Funktion dar. In der Tat findet man aus der Gleichung:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\,dU + \frac{\partial S}{\partial V}\,dV$$

unmittelbar:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{V} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

Ist also S als Funktion von U und V bekannt, so ergeben sich für T und p die Ausdrücke:

$$T = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial U}}, \quad p = \frac{\frac{\partial S}{\partial V}}{\frac{\partial S}{\partial U}},$$

und daraus auch S und U als Funktionen von T und p.

Wenn andrerseits V und T als unabhängige Variable gewählt werden, so ist die freie Energie F die charakteristische Funktion. Denn aus (71) folgt allgemein:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT$$

oder:

$$dF = -p\,dV - S\,dT.$$

Also:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

Ist also F als Funktion von V und T bekannt, so ergeben sich daraus unmittelbar die Ausdrücke:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \qquad U = F + TS = F - T\,\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{79a}$$

Wenn endlich p und T als unabhängige Variable gewählt werden, so ist die charakteristische Funktion:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}.$$

Denn es folgt allgemein:

$$d\Phi = dS - \frac{dU + p\,dV + V\,dp}{T} + \frac{U + pV}{T^2}\,dT,$$

oder:

$$d\Phi = -\frac{V}{T}\,dp + \frac{U+pV}{T^2}\,dT.$$

Also:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{U+pV}{T^2}. \tag{79b}$$

Ist also Φ als Funktion von p und T bekannt, so ergeben sich daraus unmittelbar die Ausdrücke:

$$V = -T\,\frac{\partial\Phi}{\partial p}, \qquad U = T\left(T\,\frac{\partial\Phi}{\partial T} + p\,\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right), \tag{79c}$$

$$S = \Phi + T\,\frac{\partial\Phi}{\partial T},$$

wodurch alle thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems eindeutig bestimmt sind.

§ 152b. So wichtig im Prinzip genommen die Ableitbarkeit aller thermodynamischen Eigenschaften aus den charakteristischen Funktionen S, F oder Φ sich darstellt, gewährt sie doch praktisch erst dann direkten Nutzen, wenn es möglich ist, den Ausdruck der charakteristischen Funktion, wie er sich aus den unabhängigen Variabeln zusammensetzt, wirklich anzugeben. Daher ist es von besonderer Wichtigkeit zu untersuchen, inwieweit dieser Ausdruck durch direkte Wärmemessungen gewonnen werden kann.

Da Wärmetönungen in der Regel auf konstante Temperatur und konstanten Druck bezogen werden, setzen wir hier T und p als unabhängige Variable voraus. Dann läßt sich die Wärmetönung irgend eines physikalisch-chemischen Prozesses (z. B. Verdampfung, Oxydation) zurückführen auf die Gibbssche Wärmefunktion (§ 100)

$$W = U + pV,$$

deren Änderung ganz allgemein den Betrag der von außen zugeführten Wärme angibt. Der Ausdruck von W ist natürlich eindeutig bestimmt durch die charakteristische Funktion Φ nach Gleichung (79b)

$$W = T^2\,\frac{\partial\Phi}{\partial T}. \tag{79d}$$

Will man nun umgekehrt, nachdem W durch Wärmemessungen gefunden ist, Φ durch W bestimmen, so hat man die letzte Gleichung bei konstantem Druck p zu integrieren:

$$\Phi = \int \frac{W}{T^2}\,dT. \tag{79e}$$

In diesem Integral treten zwei zunächst unbestimmt bleibende additive Glieder auf, nämlich erstens die Integrationskonstante, zweitens ein Glied, welches davon herrührt, daß in dem Ausdruck von W, ebenso wie in dem von U, eine additive Konstante unbestimmt ist. Das erste Glied ist von der Form a, das zweite von der Form $\frac{b}{T}$. Dementsprechend bleibt in dem Ausdruck der Entropie S nach (79c) eine additive Konstante a, und in dem Ausdruck der freien Energie $F = U - TS$ ein additives Glied von der Form $b - aT$ unbestimmt. Dasselbe ergab sich schon oben im § 146, Gl. (74) für den speziellen Fall eines idealen Gases. Im allgemeinen sind a und b noch vom Druck p abhängig. Näheres über die Bestimmung von Φ aus Wärmemessungen siehe in § 210.

§ 152c. Differentiiert man die Gleichung (79d) nach p bei konstanter Temperatur, so ergibt sich mit Berücksichtigung von (79b):

$$\frac{\partial W}{\partial p} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right) = V - T\frac{\partial V}{\partial T}. \tag{79f}$$

Durch diese Gleichung wird eine ganz allgemeine Beziehung zwischen Wärmetönungen und thermischen Volumenänderungen ausgedrückt, die zur experimentellen Prüfung des zweiten Hauptsatzes benutzt werden kann. Denn bei irgend einer isotherm-isobaren Reaktion ist nach § 105 die von außen zugeführte Wärme:

$$Q = W_2 - W_1,$$

wenn die Ziffern 1 und 2 sich auf den Anfangszustand und den Endzustand des Systems beziehen. Nennen wir weiter die bei der Reaktion eintretende Volumenänderung:

$$V_2 - V_1 = \Delta V,$$

so folgt aus (79f):

$$\frac{\partial Q}{\partial p} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta V}{T}\right), \tag{79g}$$

woraus z. B. folgt, daß, falls die Wärmetönung einer isotherm-isobaren Reaktion unabhängig ist vom äußeren Druck, die entsprechende Volumenänderung proportional ist der absoluten Temperatur $\left(\frac{\Delta V}{T} = \text{konst.}\right)$, und umgekehrt.

Vierter Abschnitt.

Anwendungen auf spezielle Gleichgewichtszustände.

Erstes Kapitel. Homogenes System.

§ 153. Den Zustand des homogenen (§ 67) Systems nehmen wir, wie früher, als bestimmt an durch seine Masse M, seine Temperatur T und entweder durch den Druck p oder durch das spezifische Volumen $v = \frac{V}{M}$. Wir wollen hier zunächst, außer M, T und v als unabhängige Variable wählen. Dann ist der Druck p, sowie die spezifische Energie $u = \frac{U}{M}$ und die spezifische Entropie $s = \frac{S}{M}$ Funktion von T und v, und zwar gilt für die spezifische Entropie die Definition (61):

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T}\,dv.$$

Andrerseits ist

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv.$$

Folglich, da dT und dv voneinander unabhängig sind:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{79h}$$

und

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T}.$$

Diese beiden Gleichungen gestatten eine Prüfung des zweiten Hauptsatzes an der Erfahrung. Denn differentiiert man die erste nach v, die zweite

nach T, so ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial v} = \frac{1}{T}\,\frac{\partial^2 u}{\partial T\,\partial v} \quad = \frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial T\,\partial v} + \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{T} - \frac{\left(\dfrac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T^2}$$

oder:

(80) $$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

und hierdurch, sowie durch die Gleichung (24) werden die obigen Ausdrücke für die Differentialquotienten von s nach T und v:

(81) $$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \dfrac{c_v}{T} \\ \left(\dfrac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{cases}$$

Differentiiert man die erste dieser Gleichungen nach v, die zweite nach T, und setzt die erhaltenen Ausdrücke einander gleich, so ergibt sich die Beziehung:

(81a) $$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v,$$

welche die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Volumen in Zusammenhang bringt mit der Abhängigkeit des thermischen Spannungskoeffizienten von der Temperatur. Für ideale Gase werden beide unmerklich klein.

§ 154. Die Gleichung (80) in Verbindung mit der Gleichung (28) des ersten Hauptsatzes ergibt die Beziehung:

(82) $$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

die sich entweder zur Prüfung des zweiten Hauptsatzes oder zur Berechnung von c_v aus c_p verwerten läßt.

Da man $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ häufig nicht direkt messen kann, so empfiehlt es sich, die Relation (6) zu benutzen, aus welcher folgt:

(83) $$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2.$$

Da $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ notwendig negativ, so ist immer $c_p > c_v$; nur im Grenzfall, z. B. wenn der Ausdehnungskoeffizient Null ist, wie für Wasser bei 4°, ist $c_p - c_v = 0$.

Berechnen wir als Beispiel die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für Quecksilber von 0° C. unter Atmosphärendruck. Hierfür ist zu setzen:

$$c_p = 0,0333$$
$$T = 273$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{1013250}{0,000\,0039 \cdot v},$$

wobei die Zahl im Nenner den auf Atmosphären bezogenen Kompressibilitätskoeffizienten (§ 15), die im Zähler den Betrag des Druckes einer Atmosphäre im absoluten Maß (§ 7) bedeutet,

$$v = \frac{1}{13,596}, \quad \text{Volumen von 1 g Quecksilber bei } 0°\,\text{C.}$$
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0,000\,1812 \cdot v \quad (\S\,15) \quad \text{(thermischer Ausdehnungskoeffizient).}$$

Um c_v in Kalorien zu erhalten, hat man noch mit dem mechanischen Wärmeäquivalent $4,19 \cdot 10^7$ (§ 61) zu dividieren und berechnet so aus (83):

$$c_p - c_v = \frac{273 \cdot 1013\,250 \cdot 0,000\,1812^2}{0,000\,0039 \cdot 13,596 \cdot 4,19 \cdot 10^7}$$
$$c_p - c_v = 0,0041$$

und daraus mit Benutzung des obigen Wertes von c_p:

$$c_v = 0,0292, \quad \frac{c_p}{c_v} = 1,1.$$

§ 155. Diese für alle Substanzen gültige Berechnung der Differenz der spezifischen Wärmen eröffnet einen Einblick in die Größenordnung der verschiedenen Einflüsse, welche für diese Differenz von Bedeutung sind. Nach der Gleichung (28) des ersten Hauptsatzes ist die Differenz der beiden spezifischen Wärmen:

$$c_p - c_v = \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right\} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

durch zwei Ursachen bedingt: erstens durch die Veränderlichkeit der Energie u mit dem Volumen, zweitens durch die bei der Ausdehnung geleistete äußere Arbeit. Die erste Ursache bedingt das Glied:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

die zweite das Glied:

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Um zu untersuchen, welchem von beiden Gliedern der größere Einfluß zukommt, bilden wir das Verhältnis des ersten zum zweiten:

$$\frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$$

oder nach (80):

$$\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - 1 \tag{84}$$

oder nach (6):

$$-\frac{T}{p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - 1.$$

Ein Blick in die Tabellen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilitätskoeffizienten fester und flüssiger Körper lehrt, daß unter gewöhnlichen Umständen das erste Glied dieses Ausdrucks eine große Zahl ist, wogegen das zweite Glied 1 gänzlich zu vernachlässigen ist. Für Quecksilber bei 0° C. z. B. ergeben die obigen Daten:

$$273 \cdot \frac{0{,}000\,1812}{0{,}000\,0039} = 12700.$$

Eine Ausnahme bildet z. B. Wasser bei 4° C.

Daraus folgt, daß bei festen und flüssigen Körpern die Differenz $c_p - c_v$ der beiden spezifischen Wärmen in der Regel nicht sowohl durch die bei der Ausdehnung geleistete äußere Arbeit, als vielmehr durch die Abhängigkeit der Energie vom Volumen bedingt ist. Bei idealen Gasen dagegen ist es gerade umgekehrt. Hier ist nach (19) die innere Energie unabhängig vom Volumen, d. h.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

und daher fällt bei der Ausdehnung der Einfluß der inneren Energie gegen den der äußeren Arbeit ganz fort. In der Tat ist aus (84) auch direkt zu entnehmen, daß für die Zustandsgleichung eines idealen Gases der ganze Ausdruck verschwindet.

Bei gewöhnlichen Gasen wird sowohl die innere Energie als auch die äußere Arbeit zu berücksichtigen sein.

§ 156. Was nun ferner die Summe der beiden besprochenen Einflüsse, also die ganze Differenz $c_p - c_v$ betrifft, so hat dieselbe für feste und flüssige Körper gewöhnlich einen verhältnismäßig kleinen Wert, oder das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ ist nur wenig größer als 1; d. h. bei festen und flüssigen Körpern spielt die Abhängigkeit der Energie von der Temperatur eine viel größere Rolle als die vom Volumen. Bei Gasen ist γ größer und zwar im allgemeinen um so größer, aus je weniger Atomen das Gasmolekül besteht. Für Wasserstoff, Stickstoff und die meisten anderen zweiatomigen Moleküle ist $\gamma = 1,41$ (§ 87). Der größte je beobachtete Wert von γ ist der von Kundt und Warburg für den einatomigen Quecksilberdampf gefundene: $1,667$, der auch für die einatomigen Edelgase gilt.

§ 157. Für manche Anwendungen des zweiten Hauptsatzes ist es bequem, statt der Variablen T und v, wie wir es bisher getan haben, die Variablen T und p als unabhängige Variable einzuführen. Dann ergibt sich aus (61):

$$\begin{aligned} ds &= \frac{du + p\,dv}{T} \\ &= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{T}. \end{aligned}$$

Andrerseits ist

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp.$$

Folglich:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{T}.$$

Die erste dieser Gleichungen nach p, die zweite nach T differentiiert ergibt

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial p} = \frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial T\,\partial p} + p\dfrac{\partial^2 v}{\partial T\,\partial p} + \left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{T}$$

$$= \frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial T\,\partial p} + p\dfrac{\partial^2 v}{\partial T\,\partial p}}{T} - \frac{\left(\dfrac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\dfrac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{T}$$

und daraus

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .$$

Hierdurch, sowie durch Gleichung (26) werden die obigen Ausdrücke der Differentialquotienten von s nach T und p:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \tag{84a}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{84b}$$

und endlich durch Differentiation der ersten Gleichung nach p, der zweiten nach T, und Gleichsetzung der Werte:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p . \tag{85}$$

Diese Gleichung, die sich übrigens auch unmittelbar durch Differentiation der allgemeinen Gleichung (79f) in § 152c nach T gewinnen läßt, enthält nur direkt meßbare Größen; sie bringt die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck in Beziehung zur Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur, d. h. zur Abweichung vom Gay-Lussacschen Gesetz. Vgl. hierzu Gl. (81a).

§ 158. Mittels der vom zweiten Hauptsatz gelieferten Beziehungen können wir auch den früher (§ 70) beschriebenen Versuchen, welche Thomson und Joule über die Temperaturänderung eines durch einen Wattepfropf langsam hindurchgepreßten Gases anstellten, eine weitergehende Deutung geben, als dort, wo wir sie nur zur Bestimmung der Eigenschaften idealer Gase verwerteten. Damals haben wir schon ausgeführt, daß diese Versuche im wesentlichen darauf hinauskommen, einem Gase ohne Zuleitung oder Ableitung äußerer Wärme ($Q = 0$) eine Volumenvergrößerung $V_2 - V_1$, auf die

Masseneinheit bezogen: $v_2 - v_1$, zu erteilen, während die auf die Masseneinheit des Gases ausgeübte äußere Arbeit durch

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = A$$

ausgedrückt wird. Die Größe A verschwindet für ein ideales Gas, da dann die Temperatur konstant bleibt. Für ein wirkliches Gas aber folgt allgemein aus der Gleichung (17) des ersten Hauptsatzes:

$$u_2 - u_1 = A = p_1 v_1 - p_2 v_2$$

oder:

$$u_2 + p_2 v_2 = u_1 + p_1 v_1$$

und mit Einführung der auf die Masseneinheit bezogenen Wärmefunktion w nach (49):

$$w_2 = w_1.$$

Beim JOULE-THOMSONschen Versuch bleibt also im allgemeinen nicht die Energie u, sondern die Wärmefunktion $w = u + pv$ konstant.

Nehmen wir nun der Einfachheit halber den Druck auf beiden Seiten des Wattepfropfs als sehr wenig verschieden an und bezeichnen die Differenzen aller Zustandsgrößen auf beiden Seiten des Pfropfes durch ein hinzugefügtes Δ, so läßt sich die letzte Gleichung schreiben:

$$\Delta w = 0 = \Delta u + p\,\Delta v + v\,\Delta p$$

oder nach (61):

$$T\,\Delta s + v\,\Delta p = 0,$$

woraus:

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left\{T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v\right\}\Delta p = 0.$$

Dies ergibt mit Berücksichtigung der Gleichungen (84a) und (84b):

$$c_p\,\Delta T + \left\{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\}\Delta p = 0,$$

also:

$$\Delta T = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\,\Delta p. \tag{86}$$

Mit Hilfe dieser einfachen Gleichung läßt sich die in dem Thomson-Jouleschen Versuch eintretende Temperaturänderung ΔT des Gases bei bekannter Druckdifferenz Δp (< 0) in Beziehung bringen zur spezifischen Wärme c_p bei konstantem Druck und zu der Abweichung des Gases vom Gay-Lussacschen Gesetz. Denn nach diesem Gesetz wäre v bei konstantem Druck proportional T, also nach der Gleichung (86) $\Delta T = 0$, wie es in der Tat für ideale Gase zutrifft.

§ 158a. Legt man die van der Waalssche Zustandsgleichung (12) zugrunde, so ergibt sich aus (86) ohne jede Vernachlässigung:

$$\Delta T = \frac{2\alpha(v-\beta)^2 - RT\beta v^2}{RTv^3 - 2\alpha(v-\beta)^2} \cdot \frac{v\,\Delta p}{c_p},$$

und wenn man α und β hinreichend klein annimmt:

$$\Delta T = \left(\frac{2\alpha}{RT} - \beta\right) \cdot \frac{\Delta p}{c_p},$$

eine Beziehung, die annähernd mit den Messungen übereinstimmt. Für die meisten Gase ist bei gewöhnlichen, nicht zu hohen Temperaturen der Klammerausdruck positiv, d. h. der Effekt besteht in einer Abkühlung da Δp stets negativ. Auf diesen Umstand hat C. von Linde die Konstruktion seiner Luftverflüssigungsmaschine gegründet.

Bei Wasserstoff ist wegen der Kleinheit von α die Klammer bei mittleren Temperaturen negativ. Das positive Glied überwiegt erst, wenn die Temperatur unter $-80°$ C. erniedrigt wird. Der sogenannte „Umkehrpunkt", in welchem der Effekt sein Vorzeichen wechselt, liegt nach der letzten Gleichung bei

$$T = \frac{2\alpha}{R\beta}.$$

Doch ist, da diese Gleichung nur angenäherte Gültigkeit besitzt, im allgemeinen die Lage des Umkehrpunktes noch vom Druck p abhängig.[1]

§ 159. Ebenso wie man die Zustandsgleichung eines Gases benutzen kann, den Joule-Thomson-Effekt zu berechnen, könnte man auch umgekehrt daran denken, genaue Messungen dieses Effektes zu verwerten, um die Abweichung der Zustandsgleichung von den Gesetzen idealer Gase festzustellen. Thomson und Joule haben seinerzeit die Resultate ihrer Messungen zusammengefaßt in die Formel:

$$\Delta T = \frac{\alpha}{T^2}\,\Delta p,$$

[1] Näheres u. a. bei F. A. Schulze, Ann. d. Phys. **49**, 585, 1916.

wobei α konstant. Drückt man p in Atmosphären aus, so ist z. B. für Luft:

$$\alpha = 0,276 \cdot (273)^2.$$

Diese Formel ist natürlich ebenfalls nur angenähert richtig. Innerhalb des Bereichs ihrer Gültigkeit erhält man durch Vergleichung mit (86):

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = c_p \cdot \frac{\alpha}{T^2} \tag{87}$$

und durch Differentiation nach T:

$$T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = \frac{\alpha}{T^2} \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p - \frac{2\alpha c_p}{T^3}.$$

Hieraus mit Rücksicht auf (85):

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T + \frac{\alpha}{T^2} \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p - \frac{2\alpha c_p}{T^3} = 0.$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$c_p = T^2 \cdot f(T^3 - 3\alpha p),$$

wobei $f(x)$ eine ganz beliebige Funktion eines einzigen Arguments x bedeutet.

Nehmen wir nun an, daß für abnehmende Werte von p sich das Gas bei jeder Temperatur unbegrenzt dem idealen Verhalten nähert, so wird für $p = 0$ c_p konstant $= c_p^0$ (z. B. für Luft in kalorischem Maße: $0,238$) und daher allgemein:

$$c_p = c_p^0 T^2 (T^3 - 3\alpha p)^{-\frac{2}{3}}$$

$$c_p = \frac{c_p^0}{\left(1 - \frac{3\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{2}{3}}}. \tag{88}$$

Dieser Ausdruck von c_p läßt sich nun weiter benutzen, um auch v als Funktion von T und p zu bestimmen. Es folgt nämlich aus (87)

$$T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right)_p = \frac{\alpha c_p}{T^3} = \frac{\alpha a_p^0}{(T^3 - 3\alpha p)^{\frac{2}{3}}}$$

und daraus:

$$\frac{v}{T} = \alpha c_p^0 \int \frac{dT}{T^4 \cdot \left(1 - \frac{3\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

oder:

$$v = \frac{c_p^0 T}{3p} \left\{ \sqrt[3]{1 - \frac{3\alpha p}{T^3}} + \beta \right\} \tag{89}$$

als Zustandsgleichung des Gases. Die Integrationskonstante β bestimmt sich aus der Dichte bei 0° und Atmosphärendruck. Wie die THOMSON-JOULEsche Formel, so haben auch die Gleichungen (88) und (89) nur beschränkte Gültigkeit. Es ist aber prinzipiell von Interesse, zu sehen, wie diese verschiedenen Beziehungen mit Notwendigkeit auseinander hervorgehen.[1]

§ 160. Eine weitere Anwendung von prinzipiell wichtiger Bedeutung, welche der zweite Hauptsatz zu machen gestattet, ist die Bestimmung der absoluten Temperatur T eines Körpers nach einer Methode, die unabhängig ist von den Abweichungen der Gase vom idealen Zustand. Wir haben früher (§ 4) die Temperatur definiert durch ein Gasthermometer, mußten aber dort die Definition beschränken auf die Fälle, wo die verschiedenen Gasthermometer (Wasserstoff, Luft usw.) so übereinstimmende Angaben liefern, wie sie für die beabsichtigte Genauigkeit erforderlich sind. Für alle anderen Fälle aber — und bei hohen Genauigkeitsanforderungen kommen hier auch die mittleren Temperaturen in Betracht — hatten wir die Definition der absoluten Temperatur vorläufig suspendiert. Mit Hilfe der Gleichung (61), bzw. der aus ihr abgeleiteten Gleichung (80) sind wir nun imstande, eine vollständig exakte, von dem Verhalten spezieller Substanzen gänzlich unabhängige Definition der absoluten Temperatur zu liefern.

Gehen wir von irgend einem willkürlich angenommenen praktischen Thermometer aus (z. B. Quecksilberthermometer, oder auch Skalenausschlag eines Thermoelementes oder eines Bolometers), dessen Angaben wir mit t bezeichnen wollen, so handelt es sich darum, dies Thermometer auf ein absolutes zu reduzieren, d. h. die absolute Temperatur T als Funktion von t zu bestimmen. Was wir direkt messen können, ist die Abhängigkeit des Verhaltens irgend einer bequem zu behandelnden Substanz, z. B. eines Gases, von t und von v oder p. Wir führen also in (80) etwa t und v als unabhängige Variable statt T und v ein und erhalten:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = T \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{dt}{dT} - p.$$

Hier sind $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t$, p und $\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_v$ als meßbare Funktionen von t und v

[1] Weiter ausgearbeitet und auf Versuchsdaten angewandt finden sich diese Überlegungen bei R. PLANK, Physikalische Zeitschrift **11**, 633, 1910. Ebendort **17**, 521, 1916. Vgl. auch L. SCHAMES, Phys. Zeitschr. **18**, 30, 1917.

anzusehen; daher läßt sich diese Differentialgleichung in folgender Weise integrieren:

$$\int \frac{dt}{T} = \int \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}.$$

Setzt man noch fest, daß für den Gefrierpunkt des Wassers, wo $t = t_0$ sein möge, $T = T_0 = 273$, so ist

$$\log \frac{T}{T_0} = \int\limits_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}$$

und hierdurch T vollständig als Funktion von t bestimmt. Das Volumen v muß offenbar in dem Ausdruck unter dem Integralzeichen ganz herausfallen, und diese Forderung der Theorie kann daher gleichzeitig zur Prüfung der Richtigkeit des zweiten Hauptsatzes benutzt werden.

§ 161. Was nun die Messung der einzelnen Größen unter dem Integralzeichen betrifft, so ergibt sich der Zähler direkt aus der Zustandsgleichung der Substanz, der Nenner aber aus der Wärmemenge, welche die Substanz bei isothermer reversibler Ausdehnung von außen aufnimmt, bzw. bei isothermer reversibler Kompression nach außen abgibt. Denn nach der Gleichung (22) des ersten Hauptsatzes ist für isotherme reversible Ausdehnung das Verhältnis der zugeführten Wärmemenge q zur Volumenänderung dv:

$$\left(\frac{q}{dv}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p.$$

§ 162. Statt die Wärmemenge zu messen, welche eine Substanz bei isothermer Ausdehnung von außen aufnimmt, stellt man zur Bestimmung der absoluten Temperatur bequemer Versuche an von der Art der soeben besprochenen von Thomson und Joule über die Temperaturänderung eines langsam ausströmenden Gases. Führen wir nämlich in der Gleichung (86), welche die Theorie dieser Versuche, bezogen auf absolute Temperaturen, darstellt, statt der absoluten Temperatur T wieder t (§ 160) ein, so ist zu

setzen:

$$\Delta T = \frac{dT}{dt}\,\Delta t$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT}$$

$$c_p = \left(\frac{q}{dT}\right)_p = \left(\frac{q}{dt}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT} = c'_p\,\frac{dt}{dT},$$

wenn c'_p die auf die Temperatur t bezogene spezifische Wärme bei konstantem Druck bezeichnet. Folglich aus (86):

$$\Delta t = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{dT} - v}{c'_p} \cdot \Delta p$$

und wieder durch Integration:

$$\log\frac{T}{T_0} = \int\limits_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + c'_p\,\frac{\Delta t}{\Delta p}} = J, \tag{90}$$

wo nun wieder unter dem Integralzeichen lauter direkt und verhältnismäßig bequem meßbare Größen stehen.

§ 163. In der von uns § 160 gemachten Festsetzung, daß für t_0, den Gefrierpunkt des Wassers, $T = T_0 = 273$ sein soll, liegt die Voraussetzung, daß der Ausdehnungskoeffizient α der idealen Gase schon bekannt ist. Da aber genau genommen die wirklichen Gase sämtlich bei allen Temperaturen Abweichungen voneinander und vom idealen Verhalten zeigen, so wollen wir uns auch noch von dieser Voraussetzung befreien. Wir tun dies, indem wir zur ursprünglichen Definition der Temperatur (§ 3) zurückkehren und festsetzen, daß die Differenz der absoluten Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Wassers T_1, und der des unter Atmosphärendruck gefrierenden Wassers T_0:

$$T_1 - T_0 = 100 \tag{91}$$

sein soll.

Bedeutet nun t_1 die am t-Thermometer gemessene Temperatur des Siedepunkts, so ist nach (90)

$$\log \frac{T_1}{T_0} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + c_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J_1 \tag{92}$$

und die Elimination von T_0 und T_1 aus (90), (91) und (92) ergibt als absolute Temperatur

$$T = \frac{100 \cdot e^J}{e^{J_1} - 1}. \tag{93}$$

Hieraus erhält man auch den Ausdehnungskoeffizienten eines idealen Gases, unabhängig von jedem Gasthermometer:

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{e^{J_1} - 1}{100}. \tag{94}$$

Da der Ausdruck unter dem Integralzeichen in jedem der beiden Integrale J und J_1 notwendig allein von t und nicht noch von einer zweiten Variablen abhängt, so genügt es zur Berechnung des Integrals, wenn man die Messungen bei den verschiedenen Temperaturen t unter einer vereinfachenden Bedingung, z. B. immer bei dem nämlichen Druck (Atmosphärendruck) vornimmt.

§ 164. Noch einfacher wird die Formel, wenn man, unter Beschränkung auf Atmosphärendruck, für das t-Thermometer als thermometrische Substanz (§ 3) gerade dasjenige Gas nimmt, mit welchem man die Ausströmungsversuche anstellt. Dann ist nämlich der auf die Temperatur t bezogene Ausdehnungskoeffizient α' konstant, und wenn, wie gewöhnlich, $t_0 = 0$ und $t_1 = 100$ gesetzt ist:

$$v = v_0(1 + \alpha' t),$$

wobei v_0 das spezifische Volumen bei der Gefriertemperatur des Wassers und Atmosphärendruck bezeichnet.

Ferner:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha' v_0,$$

daher aus (90):

$$J = \int_0^t \frac{\alpha'\, dt}{1 + \alpha'\, t + \frac{c_p'}{v_0} \frac{\Delta t}{\Delta p}}$$

und aus (92):

$$J_1 = \int_0^{100} \frac{\alpha' \, dt}{1 + \alpha' \, t + \frac{c'_p}{v_0} \, \frac{\Delta t}{\Delta p}}.$$

Für ein nahezu ideales Gas, wie z. B. Luft, ist Δt klein, und daher das Glied mit c'_p und v_0 nur ein Korrektionsglied, in welchem die Ansprüche an die Genauigkeit der Koeffizienten c'_p und v_0 entsprechend ermäßigt sind. Für ein vollkommen ideales Gas wäre $\Delta t = 0$, und aus den letzten beiden Gleichungen:

$$J = \log(1 + \alpha' t), \qquad J_1 = \log(1 + 100\alpha'),$$

mithin nach (93):

$$T = t + \frac{1}{\alpha'}$$

und nach (94):

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \alpha'$$

wie es sein muß.

Sobald durch eine genaue Messung, wenn auch nur mit einer einzigen Substanz, T als Funktion von t bestimmt ist, kann die Frage nach der Größe der absoluten Temperatur auch praktisch als allgemein gelöst gelten.

Wie durch Messungen an homogenen Substanzen läßt sich die absolute Temperatur auch durch Anwendungen des zweiten Hauptsatzes auf heterogene Systeme bestimmen. Vgl. unten § 177.

§ 164a. So wichtig in prinzipieller Hinsicht und so unentbehrlich bei extremen Wärmegraden der zweite Hauptsatz sich für die Festlegung der absoluten Temperaturskala erweist, so ist doch der bis jetzt wohl genaueste Zahlenwert des Ausdehnungskoeffizienten α der idealen Gase unabhängig vom zweiten Hauptsatz direkt aus der Messung des Ausdehnungskoeffizienten wirklicher Gase abgeleitet worden, unter Benutzung der von D. Berthelot (§ 25) modifizierten van der Waalsschen Zustandsgleichung (12), die um so angenäherter gilt, je weiter entfernt sich die Gase vom Kondensationspunkt befinden. Auf diesem Wege hat sich der Ausdehnungskoeffizient α idealer Gase zu $0{,}003\,661\,8$ und dementsprechend die absolute Temperatur des Wassergefrierpunktes

$$T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273{,}09$$

ergeben.

Zweites Kapitel. System in verschiedenen Aggregatzuständen.

§ 165. Wir untersuchen im folgenden das Gleichgewicht eines Systems, dessen einzelne Teile verschiedenen Aggregatzuständen, dem festen, flüssigen oder gasförmigen, angehören können. Dabei nehmen wir überall an, daß der Zustand jedes dieser Teile durch Masse, Temperatur und Volumen vollständig bestimmt ist, oder anders ausgedrückt, daß das ganze System von einem einzigen unabhängigen Bestandteil (§ 198) gebildet wird. Es ist dazu nicht erforderlich, daß das System, oder daß auch nur ein einzelner Teil des Systems chemisch homogen ist. Die Frage nach der chemischen Homogenität läßt sich im allgemeinen gar nicht einmal strenge beantworten (vgl. § 92), z. B. ist es noch sehr dahingestellt, ob im flüssigen Wasser die Moleküle dieselben sind wie im Eis, ja es ist wegen der anomalen Eigenschaften des flüssigen Wassers in der Nähe des Gefrierpunktes sogar wahrscheinlich, daß die Moleküle schon innerhalb des flüssigen Wassers nicht alle gleichartig sind. Die Entscheidung darüber ist für die folgenden Untersuchungen ganz ohne Belang. Es kann sogar das System aus verschiedenartigen Stoffen in beliebigem Gewichtsverhältnis zusammengesetzt sein und etwa eine Lösung oder eine Legierung bilden. Was wir hier voraussetzen wollen, ist nur dies, daß der innere Zustand jedes homogenen Teiles der betrachteten Substanz bei bestimmter Temperatur T und bestimmtem spezifischen Volumen v ein ganz bestimmter ist, daß also, falls die Substanz aus verschiedenartigen Stoffen zusammengesetzt ist, das Gewichtsverhältnis derselben in allen Teilen des Systems das nämliche ist. Dann können wir die Frage, um deren Beantwortung es sich hier handelt, in folgender Form aussprechen:

Wir denken uns die Substanz, deren Gesamtmasse M gegeben ist, in eine feste Hülle vom gegebenen Volumen V eingeschlossen und ihr durch Zuleitung von Wärme eine gegebene Energie U mitgeteilt. Wird nun dies System nach außen abgeschlossen und sich selbst überlassen, so bleibt M, V und U konstant; dagegen die Entropie S nimmt zu. Nun suchen wir den, oder wenn es mehrere sind, die Gleichgewichtszustände zu bestimmen, welche das System annehmen kann, und zugleich die Bedingungen dafür anzugeben, unter denen das Gleichgewicht stabil oder labil ist. Die vollständige Durchführung dieser Untersuchung wird ermöglicht durch den in der Gleichung (77) ausgesprochenen Satz, daß unter allen Zuständen, die bei verhinderter äußerer Wärmezufuhr auseinander hervorgehen können, der stabilste Gleichgewichtszustand durch das absolute Maximum der Entropie ausgezeichnet ist. Im allgemeinen wird aber, wie wir sehen werden, die Entropie

des Systems unter den angegebenen äußeren Bedingungen mehrere relative Maxima annehmen können; dann entspricht jedem Maximum, welches nicht das absolute ist, ein mehr oder weniger labiler Gleichgewichtszustand. Wenn sich das System in einem derartigen Zustand befindet (z. B. als übersättigter Dampf), so kann unter Umständen, wenn eine gewisse beliebig kleine, aber passende Störung hinzutritt, das System sich um endliche Strecken aus dem Zustand entfernen und in einen anderen Gleichgewichtszustand übergehen, dem dann notwendig ein größerer Wert der Entropie entspricht als dem vorigen.

§ 166. Wir haben nun zunächst diejenigen Zustände aufzusuchen, in denen die Entropie S des Systems ein Maximum annimmt.

Die allgemeinste Annahme über den Zustand des Systems ist die, daß sich drei verschiedene Teile desselben in den drei verschiedenen Aggregatzuständen befinden. Bezeichnen wir demnach die Massen dieser Teile mit M_1, M_2, M_3, wobei die spezielle Bedeutung der einzelnen Indizes einstweilen offen gelassen ist, so haben wir als gegebene Masse des ganzen Systems:

$$M_1 + M_2 + M_3 = M.$$

Die Größen M sind positiv, einzelne können auch Null sein.

Ferner muß, weil der gesuchte Zustand ein Gleichgewichtszustand ist, jeder dieser drei Teile des Systems auch für sich im Gleichgewicht, d. h. von gleichmäßiger Temperatur und Dichte sein, und es gelten für ihn alle im vorigen Kapitel für ein homogenes System abgeleiteten Sätze.

Bezeichnen also v_1, v_2, v_3 die spezifischen Volumina, so ist das gegebene Volumen des Systems:

$$M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 = V.$$

Analog erhält man für die gegebene Energie des Systems:

$$M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 = U,$$

wobei die u die spezifischen Energien bezeichnen.

Diese drei Gleichungen entsprechen den gegebenen äußeren Bedingungen.

§ 167. Für die Entropie erhält man nun:

$$S = M_1 s_1 + M_2 s_2 + M_3 s_3,$$

wobei die s die spezifischen Entropien bezeichnen.

Aus dieser Gleichung ergibt sich für irgend eine unendlich kleine Zustandsänderung:

$$\delta S = \sum M_1 \, \delta s_1 + \sum s_1 \, \delta M_1,$$

wenn hier, wie überall im folgenden, das Zeichen $\sum$ für die Summierung über die Ziffern 1, 2, 3 gebraucht wird. Mit Rücksicht darauf, daß nach (61) allgemein:

$$\delta s = \frac{\delta u + p\,\delta v}{T},$$

erhält man:

$$\delta S = \sum \frac{M_1\,\delta u_1}{T_1} + \sum \frac{M_1 p_1\,\delta v_1}{T_1} + \sum s_1\,\delta M_1. \tag{95}$$

Die Variationen sind aber nicht alle unabhängig voneinander, vielmehr folgt aus den drei äußeren Bedingungsgleichungen des vorigen Paragraphen durch Variation:

$$\left\{\begin{aligned} &\sum \delta M_1 = 0 \\ &\sum M_1\,\delta v_1 + \sum v_1\,\delta M_1 = 0 \\ &\sum M_1\,\delta u_1 + \sum u_1\,\delta M_1 = 0. \end{aligned}\right. \tag{96}$$

Wir müssen daher mit Hilfe dieser drei Gleichungen irgend drei Variationen aus dem Ausdruck von δS eliminieren, um in demselben lauter unabhängige Variationen zu erhalten. Wenn wir z. B. aus diesen letzten Gleichungen die Werte von δM_2, δv_2 und δu_2 entnehmen und sie in (95) einsetzen, so kommt:

$$\left\{\begin{aligned} \delta S = {} & \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) M_1\,\delta u_1 - \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}\right) M_3\,\delta u_3 \\ & + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) M_1\,\delta v_1 - \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_3}{T_3}\right) M_3\,\delta v_3 \\ & + \left(s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - \frac{p_2(v_1 - v_2)}{T_2}\right) \delta M_1 \\ & - \left(s_2 - s_3 - \frac{u_2 - u_3}{T_2} - \frac{p_2(v_2 - v_3)}{T_2}\right) \delta M_3. \end{aligned}\right. \tag{97}$$

Da nun die in diesem Ausdruck vorkommenden sechs Variationen vollständig unabhängig voneinander sind, so muß, damit nach (77) δS für alle beliebigen Zustandsänderungen $= 0$ ist, jeder der sechs Koeffizienten verschwinden. Mithin haben wir:

$$\left\{\begin{aligned} T_1 = T_2 = T_3 (= T) \\ p_1 = p_2 = p_3 \\ s_1 - s_2 = \frac{(u_1 - u_2) + p_1(v_1 - v_2)}{T} \\ s_2 - s_3 = \frac{(u_2 - u_3) + p_2(v_2 - v_3)}{T}. \end{aligned}\right. \tag{98}$$

Diese sechs Gleichungen stellen notwendige Eigenschaften eines Zustandes dar, dem ein Maximum der Entropie entspricht, also eines Gleichgewichtszustandes. Die ersten vier derselben sprechen die Gleichheit von Temperatur und Druck aus, das Hauptinteresse konzentriert sich daher auf die beiden letzten Gleichungen, in welchen die thermodynamische Theorie der Schmelzung, Verdampfung und Sublimierung enthalten ist.

§ 168. Wir wollen jene beiden Gleichungen zunächst auf eine etwas einfachere Form bringen, indem wir für die spezifische Entropie s, die wir, wie auch u und p, als eindeutige Funktion der unabhängigen Variablen T und v betrachten, ihren Wert einsetzen. Da nämlich allgemein nach (61):

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T},$$

so haben wir durch Integration dieser Gleichung:

$$s_1 - s_2 = \int_2^1 \frac{du + p\,dv}{T}.$$

Die obere Grenze des Integrals ist durch die Werte $T = T_1$, $v = v_1$, die untere durch die Werte $T = T_2$, $v = v_2$ bestimmt. Der Integrationsweg ist ganz beliebig und hat auf den Wert der Differenz $s_1 - s_2$ gar keinen Einfluß. Da nun nach (98) $T_1 = T_2 = T$, so wollen wir den isothermen Integrationsweg $T =$ konst. wählen und erhalten dadurch:

$$s_1 - s_2 = \frac{u_1 - u_2}{T} + \frac{1}{T}\int_{v_1}^{v_2} p\,dv.$$

In dem Integral ist nun die Integration bei konstantem T auszuführen, indem p als eine durch die Zustandsgleichung der homogenen Substanz bekannte Funktion von T und v anzusehen ist.

Substituiert man den Wert von $s_1 - s_2$ in die Gleichungen (98), so ergibt sich die Relation:

$$(99)\quad \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p_1(v_1 - v_2). \\ \text{Ebenso:} \\ \displaystyle\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p_2(v_2 - v_3). \\ \text{Fügen wir noch hinzu: } p_1 = p_2 = p_3, \end{array} \right.$$

so haben wir hier im ganzen 4 Gleichungen mit den 4 Unbekannten T, v_1, v_2, v_3, welchen jeder Gleichgewichtszustand genügen muß.

Die in diesen Gleichungen vorkommenden Konstanten hängen offenbar lediglich von der chemischen Beschaffenheit der Substanz, nicht aber von den gegebenen Werten der Masse M, des Volumens V und der Energie U des Systems ab. Man kann daher diese Gleichungen die „inneren“ Gleichgewichtsbedingungen nennen, im Gegensatz zu den Gleichungen im § 166, welche die äußeren Umstände bezeichnen, denen das System unterworfen ist.

§ 169. Ehe wir zur Betrachtung und Vergleichung der aus den entwickelten Gleichungen sich ergebenden Werte der Unbekannten übergehen, wollen wir allgemein untersuchen, ob bzw. unter welcher Bedingung dieselben auch wirklich einen Maximalwert der Entropie, und nicht etwa z. B. einen Minimalwert liefern. Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir den Wert der zweiten Variation $\delta^2 S$ berechnen. Ist derselbe für alle möglichen Zustandsänderungen negativ, so ist der betreffende Zustand jedenfalls ein Maximalzustand.

Wir variieren daher den Ausdruck (97) von δS und erhalten dadurch den Wert von $\delta^2 S$, welcher sich bedeutend vereinfacht, wenn wir die Gleichungen (98), die aber selber nicht variiert werden dürfen, benutzen. Berücksichtigen wir dann noch die festen Bedingungen, sowohl in unvariierter wie in der variierten Form (96), so ergibt sich schließlich:

$$\delta^2 S = -\sum \frac{M_1\, \delta s_1\, \delta T_1}{T_1} + \sum \frac{M_1\, \delta p_1\, \delta v_1}{T_1}\,,$$

wofür man auch schreiben kann:

$$T\, \delta^2 S = -\sum M_1 (\delta s_1\, \delta T_1 - \delta p_1\, \delta v_1).$$

Um alle Variationen auf die der unabhängigen Variabeln T und v zu reduzieren, setzen wir noch nach (81):

$$\begin{aligned} \delta s &= \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \delta v \\ &= \frac{c_v}{T}\, \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta v \end{aligned}$$

und

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \delta v,$$

dann erhalten wir:

$$T\,\delta^2 S = -\sum M_1 \left(\frac{(c_v)_1}{T}\,\delta T_1{}^2 - \left(\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_T \delta v_1{}^2 \right). \tag{100}$$

Wenn die Größen $(c_v)_1$, $(c_v)_2$, $(c_v)_3$ alle positiv und die Größen $\left(\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_T, \ldots$ alle negativ sind, so ist $\delta^2 S$, wie man sieht, in jedem Falle negativ, also S wirklich ein Maximum, und der Zustand ein Gleichgewichtszustand. Da nun c_v als spezifische Wärme bei konstantem Volumen stets positiv ist, so hängt die Bedingung des Gleichgewichts davon ab, ob $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ für alle drei Teile des Systems negativ ist oder nicht. Im letzteren Fall ist kein Gleichgewicht vorhanden. In der Tat ist aus der unmittelbaren Erfahrung ersichtlich, daß in jedem Gleichgewichtszustand $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ ist, da sich der Druck, sei er positiv oder negativ, bei konstanter Temperatur immer in entgegengesetzter Richtung wie das Volumen verändert. Es gibt aber, wie ein Blick auf die in Fig. 1 (§ 26) gegebene graphische Darstellung der Größe p als isotherme Funktion von v lehrt, auch Zustände, in denen $\frac{\partial p}{\partial v}$ positiv ist. Diese Zustände stellen also niemals eine Gleichgewichtslage dar, und sind deshalb auch nicht der direkten Beobachtung zugänglich. Wenn dagegen $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ ist, so findet Gleichgewicht statt; doch braucht dasselbe noch nicht stabil zu sein; es kommt vielmehr dann darauf an, ob nicht unter den gegebenen Bedingungen noch ein anderer Gleichgewichtszustand möglich ist, dem ein größerer Wert der Entropie entspricht.

Wir wollen nun im folgenden die Werte der Unbekannten T, v_1, v_2, v_3 untersuchen, die eine Lösung der inneren Gleichgewichtsbedingungen (98) oder (99) vorstellen; es wird dies, wie wir sehen werden, auf verschiedene Arten möglich sein. Wenn das geschehen ist, wollen wir (von § 189 an) die weitere Frage behandeln, welche der verschiedenartigen Lösungen in jedem Einzelfalle, unter den gegebenen äußeren Bedingungen, den stabilsten Gleichgewichtszustand, d. h. den größten Wert der Entropie des Systems liefert.

§ 170. Erste Lösung. Wenn wir erstens setzen:

$$v_1 = v_2 = v_3 = v,$$

so werden dadurch alle vier Gleichungen (98) befriedigt. Denn da ohnehin die Temperatur T allen drei Teilen des Systems gemeinsam ist, werden dadurch ihre Zustände vollkommen identisch, d. h. das ganze System ist

homogen. Der Zustand des Systems ist dann bestimmt, wenn man noch die Gleichungen des § 166 hinzunimmt, welche die äußeren Bedingungen aussprechen. Dieselben lauten in diesem Falle:

$$M_1 + M_2 + M_3 = M$$
$$v\,(M_1 + M_2 + M_3) = V$$
$$u\,(M_1 + M_2 + M_3) = U.$$

Folglich: $$v = \frac{V}{M} \quad \text{und} \quad u = \frac{U}{M}.$$

Aus v und u ergibt sich dann auch T, da u als bekannte Funktion von T und v vorausgesetzt ist.

Diese Lösung hat immer einen bestimmten Sinn, sie stellt aber, wie wir an Gleichung (100) gesehen haben, nur dann einen Gleichgewichtszustand dar, wenn $\frac{\partial p}{\partial v}$ negativ ist. Trifft dies zu, so ist das Gleichgewicht labil oder stabil, je nachdem unter den gegebenen äußeren Bedingungen (§ 166) ein Zustand existiert, dem ein noch größerer Wert der Entropie entspricht oder nicht. Wann das eine oder das andere der Fall ist, müssen wir später noch besonders untersuchen (§ 189).

§ 171. Zweite Lösung. Wenn wir zweitens setzen:

$$v_1 \neq v_2 = v_3,$$

so fallen die mit 2 und 3 bezeichneten Aggregatzustände zusammen, und die Gleichungen (98) reduzieren sich auf:

$$\left\{ \begin{aligned} p_1 &= p_2 \\ s_1 - s_2 &= \frac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{T} \end{aligned} \right. \tag{101}$$

oder statt der zweiten Gleichung:

$$\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p_1(v_1 - v_2). \tag{102}$$

In diesem Falle befindet sich das System in zwei verschiedenen Aggregatzuständen nebeneinander, z. B. als Dampf und Flüssigkeit. Die beiden Gleichungen (101) enthalten drei Unbekannte: T, v_1, v_2, sie können also dazu dienen, die Größen v_1 und v_2, und infolgedessen auch den Druck $p_1 = p_2$ und die spezifischen Energien u_1 und u_2 als bestimmte Funktionen

der Temperatur T darzustellen. Durch die Temperatur ist also der innere Zustand zweier sich im Gleichgewicht berührender heterogener Teile derselben Substanz vollständig bestimmt. Die Temperatur selber, sowie die Massen der beiden Teile des Systems ergeben sich aus den äußeren Bedingungen (§ 166), welche für diesen Fall lauten:

$$\left\{\begin{aligned} M_1 + (M_2 + M_3) &= M \\ M_1 v_1 + (M_2 + M_3) v_2 &= V \\ M_1 u_1 + (M_2 + M_3) u_2 &= U. \end{aligned}\right. \tag{103}$$

Diese drei Gleichungen dienen zur Berechnung der drei letzten Unbekannten, nämlich T, M_1 und (M_2+M_3), wodurch dann der physikalische Zustand des Systems ganz bestimmt ist; denn bei den Massen M_2 und M_3 kommt es offenbar nur auf ihre Summe an. Natürlich hat das Resultat nur dann einen physikalischen Sinn, wenn sowohl M_1 als auch $(M_2 + M_3)$ positiv ausfällt.

§ 172. Die nähere Betrachtung der Gleichung (102) zeigt, daß sie nur dann befriedigt werden kann, wenn der Druck p, der ja für die beiden Grenzen des Integrals den nämlichen Wert $p_1 = p_2$ hat, zwischen den Grenzen Werte annimmt, die teils kleiner, teils größer als p_1 sind, und daß sich daher hier Zustände vorfinden müssen, welche nach § 169 labil sind, weil stellenweise p mit v zunimmt. Die Gleichung läßt sich sehr einfach geometrisch interpretieren, wenn man die schon dort erwähnte graphische Darstellung der Zustandsgleichung durch die Isotherme (Fig. 1, § 26) zu Hilfe nimmt. Denn da das Integral $\int_2^1 p\,dv$ den Flächenraum darstellt, der von der Isotherme, der Abszissenachse und den durch die Punkte v_1 und v_2 der Isotherme begrenzten Ordinaten umschlossen wird, während andrerseits das Produkt $p_1(v_1 - v_2)$ den Flächenraum des aus denselben Ordinaten und der Abszissenstrecke $v_1 - v_2$ gebildeten Rechtecks bezeichnet, so lehrt die Gleichung (102) folgendes: In jeder Isotherme wird der Druck, bei welchem sich zwei Aggregatzustände der Substanz dauernd berühren können, durch diejenige zur Abszissenachse parallele Gerade dargestellt, welche zu beiden Seiten der Isotherme gleiche Flächenräume abgrenzt. Eine derartige Gerade ist in der Fig. 1 durch ABC bezeichnet. Man kann also aus der für homogene, stabile und labile, Zustände aufgestellten Zustandsgleichung direkt das Gesetz der Abhängigkeit des Drucks und der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes und der berührenden Flüssigkeit von der Temperatur ableiten.

Wenn wir z. B. die Clausiussche Zustandsgleichung (12a) als empirische Formulierung der Tatsachen zugrunde legen, so folgen aus ihr für das

spezifische Volumen v_1 des gesättigten Dampfes und v_2 der berührenden Flüssigkeit die beiden Bedingungen:

$$\frac{RT}{v_1 - a} - \frac{c}{T(v_1 + b)^2} = \frac{RT}{v_2 - a} - \frac{c}{T(v_2 + b)^2}$$

und aus (102)

$$RT \log \frac{v_1 - a}{v_2 - a} - \frac{c}{T} \left(\frac{1}{v_2 + b} - \frac{1}{v_1 + b} \right) = (v_1 - v_2) \left(\frac{RT}{v_1 - a} - \frac{c}{T(v_1 + b)^2} \right).$$

Hierdurch können v_1 und v_2, also auch $p_1 = p_2$, als Funktionen von T, oder bequemer v_1, v_2, p_1 und T als Funktionen einer einzigen passend gewählten unabhängigen Variabeln bestimmt werden. Für die kritische Temperatur ergibt sich so der kritische Zustand $v_1 = v_2$ (§ 30a), für höhere Temperaturen werden v_1 und v_2 imaginär, für unbegrenzt abnehmende Temperatur wird $v_1 = \infty$, $v_2 = a$.[1]

Mit den Clausiusschen Zahlenwerten der Konstanten für Kohlensäure (§ 25) ergeben sich aus dieser Rechnung Resultate, die mit den Andrewsschen Beobachtungen befriedigend übereinstimmen; doch besitzt nach Thiesen die Clausiussche Zustandsgleichung keine allgemeinere Bedeutung.

§ 173. Der Inhalt der Gleichungen (101) läßt sich einfacher ausdrücken, wenn man statt der Entropie S nach § 152a die freie Energie F einführt, und noch einfacher, wenn man die charakteristische Funktion Φ benutzt. Indessen wollen wir hier bei der freien Energie stehen bleiben. Dieselbe ist, auf die Masseneinheit bezogen, nach (71):

$$f = u - Ts. \tag{104}$$

Dann schreiben sich die Gleichungen (101):

$$p_1 = p_2 \tag{105}$$

$$f_2 - f_1 = p_1(v_1 - v_2). \tag{106}$$

Die Funktion f genügt folgenden einfachen Bedingungen: Nach (79a) ist:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -s \tag{107}$$

und:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p. \tag{108}$$

[1] Näheres in Wied. Ann. **13**, 535, 1881.

Die der Berührung zweier Aggregatzustände entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen gelten für jede der drei möglichen Kombinationen je zweier Aggregatzustände, wir wollen jedoch, um die Ideen zu fixieren, zuerst beispielsweise diejenige Lösung dieser Gleichungen im Auge behalten, welche der Berührung von Dampf und Flüssigkeit entspricht. Wenn wir hierbei den Index 1 auf den Dampf, den Index 2 auf die Flüssigkeit beziehen, so bedeutet v_1 das spezifische Volumen des bei der Temperatur T gesättigten Dampfes, $p_1 = p_2$ seinen Druck, v_2 das spezifische Volumen der berührenden Flüssigkeit. Diese Größen sind also alle Funktionen der Temperatur allein, wie es der Erfahrung entspricht.

§ 174. Wir können zunächst durch Differentiation der Gleichgewichtsbedingungen nach T zu neuen Sätzen gelangen, wobei wir, da alle Variabeln nur von T abhängen, die entsprechenden totalen Differentialquotienten kurz mit $\frac{dv_1}{dT}$, $\frac{dv_2}{dT}$, $\frac{dp_1}{dT}$ usw. bezeichnen wollen, während wir für die partiellen Differentialquotienten nach T bei konstantem v, und nach v bei konstantem T die bisherige Bezeichnung $\frac{\partial p}{\partial T}$ usw. beibehalten.

Dann ergeben die Gleichungen (105) und (106) nach T differentiiert:

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{dp_2}{dT}$$

und:

$$\frac{df_2}{dT} - \frac{df_1}{dT} = (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT} + p_1\left(\frac{dv_1}{dT} - \frac{dv_2}{dT}\right).$$

Nun ist aber nach (107) und (108):

$$\begin{aligned}\frac{df_2}{dT} - \frac{df_1}{dT} &= \left(\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial f_2}{\partial v}\right)_T \frac{dv_2}{dT} - \left(\frac{\partial f_1}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial f_1}{\partial v}\right)_T \frac{dv_1}{dT} \\ &= -s_2 - p_2\frac{dv_2}{dT} + s_1 + p_1\frac{dv_1}{dT}.\end{aligned}$$

Folglich durch Substitution:

$$s_1 - s_2 = (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT},$$

oder endlich nach (101):

$$(u_1 - u_2) + p_1(v_1 - v_2) = T(v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT}. \tag{109}$$

Der Ausdruck links bedeutet nach der Gleichung (17) des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie nichts anderes als die Verdampfungswärme r der Flüssigkeit,

d. h. diejenige Wärmemenge, welche der Masseneinheit Flüssigkeit von außen zuzuführen ist, damit sie bei konstant gehaltener Temperatur unter dem konstanten Druck des gesättigten Dampfes vollständig in Dampf übergeht. Denn die Veränderung der Energie ist hierbei $u_1 - u_2$, und die dabei von außen aufgewendete äußere Arbeit A, welche hier negativ ist, beträgt:

$$A = -p_1(v_1 - v_2).$$

Es ist also:

$$r = u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2) \tag{110}$$

und daher

$$r = T(v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT}. \tag{111}$$

Diese schon von Clapeyron aus der Carnotschen Theorie (§ 52) abgeleitete, zuerst von Clausius streng begründete Gleichung gestattet die Berechnung der Verdampfungswärme für eine beliebige Temperatur aus den Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, sowie der Abhängigkeit der Spannung des gesättigten Dampfes von der Temperatur. Sie ist in sehr vielen Fällen durch die Erfahrung bestätigt worden.

§ 175. Als Beispiel berechnen wir die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° C., also beim Druck einer Atmosphäre. Hierfür ist:

$$T = 273 + 100 = 373,$$

$v_1 = 1674$ nach Knoblauch, Linde und Klebe

(Volumen eines g gesättigten Wasserdampfes bei 100° C. in ccm),

$$v_2 = 1$$

(Volumen eines g Wasser bei 100° C. in ccm),

$\frac{dp_1}{dT}$ ergibt sich aus den Messungen des Druckes gesättigten Wasserdampfes von Holborn und Henning für 100° C. zu $27,12^{\text{mm}}$ Quecksilber pro Grad. Die Reduktion auf absolute Druckeinheiten liefert nach § 7:

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{27,12}{760} \cdot 1\,013\,250$$

und somit die gesuchte Verdampfungswärme in Kalorien, durch Division mit dem mechanischen Wärmeäquivalent:

$$r = \frac{373 \cdot 1673 \cdot 27,12 \cdot 1\,013\,250}{760 \cdot 4,19 \cdot 10^7} = 539.$$

HENNING fand durch direkte Messung für die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° C. 538, 7 cal, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der berechneten Zahl.

§ 176. Wie man aus (110) sieht, entspricht ein Teil der Verdampfungswärme r der Zunahme der Energie, ein anderer Teil der äußeren Arbeit. Um zu beurteilen, in welcher Beziehung diese beiden Teile stehen, bildet man am bequemsten das Verhältnis der äußeren Arbeit zur ganzen Verdampfungswärme:

$$\frac{p_1(v_1 - v_2)}{r} = \frac{p_1}{T \cdot \frac{dp_1}{dT}}.$$

Für den soeben behandelten Fall ist

$$p_2 = 760^{\mathrm{mm}},$$
$$T = 373,$$
$$\frac{dp_1}{dT} = 27,12^{\mathrm{mm}},$$

und man erhält daher für dies Verhältnis:

$$\frac{760}{373 \cdot 27,12} = 0,075,$$

woraus zu entnehmen ist, daß die äußere Arbeit in dem Betrag der Verdampfungswärme hier nur eine geringe Rolle spielt.

§ 177. Die Gleichung (111) gestattet auch wieder eine Berechnung der absoluten Temperatur T, sobald die Verdampfungswärme, sowie der Druck und die Dichte des gesättigten Dampfes und der berührenden Flüssigkeit als Funktion irgend einer beliebigen konventionellen Temperaturskala t (§ 160) durch Messung bestimmt sind. Es ist nämlich:

$$r = T(v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$

und daraus:

$$\log T = \int \frac{v_1 - v_2}{r} \cdot \frac{dp_1}{dt} \cdot dt,$$

woraus T in derselben Weise als Funktion von t zu berechnen ist, wie dies schon früher ausgeführt wurde. Überhaupt ist ersichtlich, daß eine jede aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitete Gleichung zwischen meßbaren Größen dazu benutzt werden kann, eine Bestimmung der absoluten Temperatur vorzunehmen, und es handelt sich nur um die praktische Frage der Genauigkeit der Messungen in dem zu untersuchenden Temperaturintervall, um darüber zu entscheiden, welche Methode den Vorzug verdient.

§ 178. Eine einfache Annäherungsformel, die in manchen Fällen gute, in anderen dagegen nur mäßig brauchbare Resultate ergibt, erhält man, wenn in der Gleichung (111) das spezifische Volumen der Flüssigkeit v_2 gegen das des Dampfes v_1 vernachlässigt, und wenn außerdem für letzteres die Zustandsgleichung eines idealen Gases als gültig vorausgesetzt wird. Dann ist nach Gleichung (14)

$$v_1 = \frac{R}{m}\frac{T}{p_1},$$

wobei R die absolute Gaskonstante, m das Molekulargewicht des Dampfes bezeichnet, und die Formel (111) geht über in:

$$r = \frac{R}{m}\frac{T^2}{p_1}\frac{dp_1}{dT}. \qquad (112)$$

Für Wasser bei 100° C. wäre z. B.

$$\begin{aligned} R &= 1,985 \qquad \text{in Kalorien nach Gleichung (34)},\\ m &= \mathrm{H_2O} = 18,\\ T &= 373,\\ p_1 &= 760^{\mathrm{mm}},\\ \frac{dp_1}{dT} &= 27,12^{\mathrm{mm}} \end{aligned}$$

und daraus die Verdampfungswärme in Kalorien:

$$r = \frac{1,985 \cdot 373^2 \cdot 27,12}{18 \cdot 760} = 547,5,$$

also etwas zu groß (§ 175). Die Ursache dieser Abweichung liegt darin, daß das Volumen des bei 100° C. gesättigten Wasserdampfes in Wirklichkeit kleiner ist als das aus der Zustandsgleichung eines idealen Gases vom Molekulargewicht 18 für diese Temperatur und Atmosphärendruck berechnete Volumen. Eben deshalb kann eine genaue Messung der Verdampfungswärme

auch dazu dienen, um aus dem zweiten Hauptsatz einen Schluß zu ziehen auf die Abweichung der Dichte eines Dampfes von dem idealen Wert.

Eine in denselben Grenzen gültige Annäherungsformel von anderer Bedeutung ergibt sich, wenn man weiter in der Gleichung (109) für die spezifische Energie des Dampfes nach (35) den für ideale Gase gültigen Wert $u_1 = c_v T + \text{konst.}$, ferner für die spezifische Energie der Flüssigkeit unter Konstantsetzung der spezifischen Wärme c_2 und Vernachlässigung der äußeren Arbeit $u_2 = c_2 T + \text{konst.}$ setzt. Dann folgt aus (109):

$$(c_v - c_2)T + \text{konst.} + \frac{RT}{m} = \frac{R}{m}\frac{T^2}{p_1}\frac{dp_1}{dT}.$$

Multipliziert man beiderseits mit $\frac{dT}{T^2}$, so läßt sich diese Gleichung Glied für Glied integrieren, und man erhält schließlich, unter Berücksichtigung von (33)

$$p_1 = a e^{-\frac{b}{t}} T^{\frac{m}{R}(c_p - c_2)}.$$

Hier bedeuten a und b positive Konstanten, c_p und c_2 die spezifischen Wärmen von Dampf und Flüssigkeit bei konstantem Druck. Dies gibt ein Gesetz für die Abhängigkeit der Spannkraft des gesättigten Dampfes von der Temperatur.

Eine Berechnung der Konstanten ist von H. Hertz für Quecksilber ausgeführt worden.[1] Indessen muß bemerkt werden, daß für tiefere Temperaturen die Annahme der Konstanz von c_2 nicht mehr gerechtfertigt ist. (Vgl. unten § 284 und § 288.)

§ 179. In gleicher Weise wie für den Verdampfungsprozeß läßt sich die Gleichung (111) auch auf den Schmelz- oder auch auf den Sublimationsprozeß anwenden. Im ersten Fall bedeutet r die Schmelzwärme der Substanz, falls der Index 1 dem flüssigen, der Index 2 dem festen Zustand entspricht, ferner p_1 den Schmelzdruck, d. h. den Druck, bei welchem feste und flüssige Substanz sich im Gleichgewicht berühren können. Der Schmelzdruck hängt hiernach, ebenso wie der Verdampfungsdruck, von der Temperatur ab, oder in umgekehrter Fassung: durch Veränderung des Druckes wird die Schmelztemperatur geändert:

$$\frac{dT}{dp_1} = \frac{T(v_1 - v_2)}{r}. \tag{113}$$

[1] Wied. Ann. d. Phys. **17**, 193, 1882.

Für Eis bei 0° C., also unter Atmosphärendruck, ergibt sich z. B.

$r = 80 \cdot 4,19 \cdot 10^7$ (Schmelzwärme von 1 g Eis in absoluten C.G.S.-Einheiten),

$T = 273$,

$v_1 = 1,000$ (Volumen von 1 g Wasser bei 0° C. in ccm),

$v_2 = 1,091$ (Volumen von 1 g Eis bei 0° C. in ccm).

Um $\frac{dT}{dp_1}$ in Atmosphären zu erhalten, hat man den Ausdruck noch mit 1013250 (§ 7) zu multiplizieren und erhält so aus (113):

$$\frac{dT}{dp_1} = -\frac{273 \cdot 0,091 \cdot 1013250}{80 \cdot 4,19 \cdot 10^7} = -0,0075. \tag{114}$$

Durch Erhöhung des äußeren Druckes um 1 Atmosphäre wird also die Schmelztemperatur des Eises um 0,0075° C. erniedrigt, oder: um den Schmelzpunkt des Eises um 1° C. zu erniedrigen, bedürfte es einer Druckerhöhung von ca. 130 Atmosphären, was zuerst durch Messungen von W. Thomson (Lord Kelvin) bestätigt worden ist. Für Substanzen, welche sich, entgegengesetzt dem Eis, beim Schmelzen ausdehnen, wird nach der Gleichung (113) umgekehrt die Schmelztemperatur mit wachsendem Druck erhöht. Auch dies ist durch Messungen qualitativ und quantitativ bestätigt worden.

§ 180. Die Gleichungen (101) gestatten, noch andere wichtige Eigenschaften, die eine Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen besitzt, in Beziehung miteinander zu bringen. Wir fassen sie mit (110) in folgender Form zusammen:

$$\frac{r}{T} = s_1 - s_2$$

und differentiieren nach T. Dann ergibt sich:

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T^2} = \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s_1}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp_1}{dT} - \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp_2}{dT}$$

oder nach (84a) und (84b)

$$= \frac{(c_p)_1}{T} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p \frac{dp_1}{dT} - \frac{(c_p)_2}{T} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p \frac{dp_2}{dT}.$$

Da nun nach (111):

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{dp_2}{dT} = \frac{r}{T(v_1 - v_2)},$$

so erhält man schließlich:

$$(115) \qquad (c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_1 - v_2} \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p \right\}.$$

Diese Gleichung gestattet abermals eine Prüfung des zweiten Hauptsatzes, da sie lauter Größen enthält, die unabhängig voneinander gemessen werden können.

§ 181. Nehmen wir als Beispiel wieder gesättigten Wasserdampf bei 100° C., also unter Atmosphärendruck, und berechnen hierfür die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck: $(c_p)_1$, dann ist:

$$(c_p)_2 = 1,01 \text{ (spezifische Wärme des flüssigen Wassers bei } 100^\circ),$$
$$r = 539 \text{ (Verdampfungswärme des Wassers bei } 100^\circ),$$
$$T = 373.$$

Ferner[1]:

$$\frac{dr}{dT} = -0,64 \text{ (Abnahme der Verdampfungswärme mit der Temperatur)},$$
$$v_1 = 1674 \text{ (Volumen von 1 g gesättigtem Wasserdampf bei } 100^\circ),$$
$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p = 4,813 \text{ (Isobarer Ausdehnungskoeffizient dieses Dampfes).}$$

Die entsprechenden Größen für flüssiges Wasser sind:

$$v_2 = 1,0,$$
$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p = 0,001.$$

Diese Zahlen liefern nach (115) das Ergebnis:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -0,54,$$

oder:

$$(c_p)_1 = (c_p)_2 - 0,54 = 1,01 - 0,54 = 0,47,$$

[1]Vgl. O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe, Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure Heft 21, Berlin 1905. Ferner: Harvey N. Davis, Proc. of the American Academy of Arts and Sciences. Bd. 45, p. 265, 1910. F. Henning, Zeitschr. f. Physik **2**, p. 197, 1920.

in Übereinstimmung mit den direkten Messungen.

§ 182. Die Beziehung (115) vereinfacht sich bedeutend, wird aber ungenau, wenn man wieder das Volumen v_2 des flüssigen Wassers gegen das v_1 des Dampfes vernachlässigt und für letzteres die Zustandsgleichung eines idealen Gases benutzt. Denn dann wird:

$$v_1 = \frac{R}{m}\frac{T}{p_1}$$
$$\left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{mp_1}$$

und die Gleichung (115) lautet einfach:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{dT},$$

in unserem Beispiel:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -0,64$$
$$(c_p)_1 = 1,01 - 0,64 = 0,37,$$

also erheblich zu klein.

§ 183. Wenden wir nun die Beziehung (115) auch auf schmelzendes Eis bei 0° und Atmosphärendruck an, indem wir den Index 1 auf den flüssigen, den Index 2 auf den festen Aggregatzustand beziehen. Die Abhängigkeit der Schmelzwärme r des Eises von der Schmelztemperatur T ist wohl noch nicht direkt gemessen worden, sie läßt sich aber aus (115) berechnen, da diese Gleichung ergibt:

$$\frac{dr}{dt} = (c_p)_1 - (c_p)_2 + \frac{r}{T} - \frac{r}{v_1 - v_2}\left\{\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p\right\}.$$

Dabei ist:

$$\begin{aligned}
(c_p)_1 &= 1{,}01 \text{ (Spezifische Wärme des Wassers bei } 0^\circ),\\
(c_p)_2 &= 0{,}50 \text{ (Spezifische Wärme von Eis bei } 0^\circ),\\
r &= 80,\\
T &= 273,\\
v_1 &= 1{,}00,\\
v_2 &= 1{,}09,\\
\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p &= -0{,}00006 \text{ (Ausdehnungskoeffizient des Wassers bei } 0^\circ),\\
\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p &= 0{,}0001 \text{ (Ausdehnungskoeffizient von Eis bei } 0^\circ).
\end{aligned}$$

Folglich nach der obigen Gleichung:

$$\frac{dr}{dT} = 0{,}66,$$

d. h. wenn der Schmelzpunkt des Eises durch entsprechende Vermehrung des äußeren Druckes um 1° erniedrigt wird, nimmt auch die Schmelzwärme um $0{,}66$ cal ab.

§ 184. Es ist schon früher wiederholt darauf hingewiesen worden, daß man außer der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und der bei konstantem Volumen noch beliebige andere spezifische Wärmen definieren kann, je nachdem man die äußeren Umstände, unter denen die Erwärmung stattfindet, verschieden reguliert. In jedem Falle gilt die Gleichung (23) des ersten Hauptsatzes:

$$c = \frac{du}{dT} + p\,\frac{dv}{dT}.$$

Bei den gesättigten Dämpfen ist nun auch diejenige Art der Erwärmung von Interesse, bei welcher der Dampf immer gerade im Zustand der Sättigung erhalten wird. Bezeichnen wir die diesem Vorgang entsprechende spezifische Wärme des Dampfes mit h_1 — Clausius nannte sie die spezifische Wärme „des gesättigten Dampfes“ — so ergibt sich in unserer Bezeichnung:

$$h_1 = \frac{du_1}{dT} + p_1\frac{dv_1}{dT}. \tag{116}$$

Über den Wert von h_1 läßt sich von vornherein nichts aussagen, ja selbst das Vorzeichen dieser Größe muß vorläufig dahingestellt bleiben. Denn wenn der Dampf während der Erwärmung um 1° gerade gesättigt bleiben soll, muß

er offenbar gleichzeitig komprimiert werden, weil das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes mit steigender Temperatur abnimmt. Nun wird aber durch die Kompression Wärme erzeugt, und es fragt sich, ob diese Wärme nicht so beträchtlich ist, daß sogar eine Ableitung von Wärme nach außen erforderlich wird, um den Dampf nicht zu überhitzen. Daher sind hier von vornherein zwei Fälle denkbar: 1. Die Kompressionswärme ist so beträchtlich, daß der ursprünglich gesättigte Dampf bei adiabatischer Kompression überhitzt wird. Dann ist bei der Kompression des gesättigten Dampfes Ableitung von Wärme nach außen erforderlich, um bei der erhöhten Temperatur den Sättigungszustand aufrecht zu erhalten, d. h. h_1 ist negativ. 2. Die Kompressionswärme ist zu gering, um ohne Zuleitung äußerer Wärme den komprimierten Dampf vor Übersättigung zu bewahren; dann muß h_1 positiv ausfallen. Dazwischen liegt der Grenzfall $h_1 = 0$, wo die Kompressionswärme gerade hinreicht, um den komprimierten Dampf im Zustand der Sättigung zu erhalten, wo also die Sättigungskurve zusammenfällt mit der Kurve der adiabatischen Kompression. Dieser Grenzfall wurde noch von Watt als für Wasserdampf gültig angenommen.

Es ist nun leicht, h_1 aus den obigen Formeln zu berechnen. Bilden wir zunächst die entsprechende spezifische Wärme für die berührende Flüssigkeit:

$$h_2 = \frac{du_2}{dT} + p_2 \frac{dv_2}{dT}. \tag{117}$$

Diese spezifische Wärme entspricht einer Erwärmung der Flüssigkeit, die immer gerade unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes gehalten wird. Da nun der äußere Druck, wenn er nicht nach vielen Atmosphären mißt, auf den Zustand einer Flüssigkeit keinen wesentlichen Einfluß hat, so fällt der Wert von h_2 so gut wie ganz mit dem Wert der spezifischen Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Druck zusammen, d. h.

$$h_2 = (c_p)_2. \tag{118}$$

Nun ergeben die Gleichungen (116) und (117) voneinander subtrahiert:

$$h_1 - h_2 = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT}.$$

Aber nach (110) ist durch Differentiation nach T:

$$\frac{dr}{dT} = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT} + (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT}.$$

Folglich:

$$h_1 - h_2 = \frac{dr}{dT} - (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT}$$

oder nach (118) und (111):

$$h_1 = (c_p)_2 + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}.$$

Für gesättigten Wasserdampf bei 100° haben wir nun, wie oben:

$$(c_p)_2 = 1,01,$$
$$\frac{dr}{dT} = -0,64,$$
$$r = 539,$$
$$T = 373.$$

Folglich:

$$h_1 = 1,01 - 0,64 - 1,44 = -1,07.$$

Wasserdampf bei 100° C. repräsentiert also den oben unter 1. beschriebenen Fall, d. h. gesättigter Wasserdampf bei 100°, adiabatisch komprimiert, wird überhitzt; oder umgekehrt: gesättigter Wasserdampf bei 100°, adiabatisch ausgedehnt, wird übersättigt, indem der Einfluß der Kompressions-, bez. Dilatationswärme den Einfluß der Dichtigkeitszunahme, bez. Abnahme weit überwiegt. Andere Dämpfe zeigen das entgegengesetzte Verhalten.

§ 185. Es kann der Fall eintreten, daß für einen bestimmten Wert von T die Werte der Größen v_1 und v_2, wie sie sich aus den Gleichungen (101) in ganz bestimmter Weise ergeben, einander gleich werden; dann sind die beiden Aggregatzustände, die miteinander in Berührung sind, überhaupt identisch. Ein solcher Wert von T heißt eine kritische Temperatur (§ 28) der betreffenden Substanz. Vom rein mathematischen Standpunkt aus muß man von vornherein annehmen, daß jede Substanz für jede der drei Kombinationen zweier Aggregatzustände eine solche kritische Temperatur besitzt, die allerdings nicht immer reell sein wird. Durch die kritische Temperatur T und das kritische Volumen $v_1 = v_2$ ist dann auch der ganze kritische Zustand bestimmt. Seine Berechnung erfolgt aus den Gleichungen (101), wenn man darin noch die Bedingung einführt, daß die Differenz $v_1 - v_2$ verschwindet. Nehmen wir also $v_1 - v_2$ sehr klein an, so wird für ein beliebiges Volumen v, welches zwischen den Werten v_1 und v_2 liegt, nach dem Taylorschen Satze:

$$p = p_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 (v - v_2)^2. \tag{119}$$

Dann geht die erste Gleichung (101) über in:

$$p_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v_1 - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v}\right)_2 (v_1 - v_2)^2 = p_2$$

und die Gleichung (102) liefert, durch Ausführung der Integration von (119) nach v:

$$p_2(v_1 - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v_1 - v_2)^2 + \frac{1}{2 \cdot 3}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)(v_1 - v_2)^3 = p_2(v_1 - v_2).$$

Die letzten beiden Gleichungen ergeben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 = 0$$

als Bedingung des kritischen Zustandes. Diese Bedingung stimmt überein mit der schon im § 30 für den kritischen Zustand eines Dampfes abgeleiteten Beziehung, und wird durch die dort gegebene Zeichnung der Isotherme geometrisch illustriert. Im kritischen Zustand ist die Kompressibilität unendlich groß, der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck unendlich groß, die spezifische Wärme bei konstantem Druck unendlich groß, die Verdampfungswärme Null.

Bei anderen Temperaturen als der kritischen sind die Werte von v_1 und v_2 verschieden, und zwar auf der einen Seite reell, auf der anderen komplex; im letzteren Fall verliert die hier betrachtete Lösung des Gleichgewichtsproblems ihren Sinn.

§ 186. Dritte Lösung. Setzen wir drittens in den für das innere Gleichgewicht gültigen Bedingungen (98):

$$v_1 \neq v_2 \neq v_3,$$

so haben wir ohne Vereinfachung:

$$(120) \qquad \left\{ \begin{aligned} p_1 = p_2 &= p_3 \\ s_1 - s_2 &= \frac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{T} \\ s_2 - s_3 &= \frac{u_2 - u_3 + p_1(v_2 - v_3)}{T}. \end{aligned} \right.$$

Dieser Fall bezeichnet einen Zustand, bei welchem sich im System alle drei Aggregatzustände nebeneinander vorfinden. Die vier Gleichungen (120) enthalten vier Unbekannte, nämlich T, v_1, v_2, v_3, so daß ihnen ganz bestimmte Werte dieser vier Größen entsprechen. Alle drei Aggregatzustände können also nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und ganz bestimmten Dichtigkeiten, und daher auch nur bei einem ganz bestimmten Druck nebeneinander im Gleichgewicht existieren. Wir wollen diese Temperatur die „Fundamentaltemperatur“ und den entsprechenden Druck

den Fundamentaldruck der Substanz nennen. Die Fundamentaltemperatur ist nach den Gleichungen (120) durch die Bedingung charakterisiert, daß für sie der Druck des über der Flüssigkeit gesättigten Dampfes gleich ist dem Schmelzdruck. Dann folgt mit Notwendigkeit durch Addition der beiden letzten Gleichungen, daß jener Druck auch gleich dem Sublimationsdruck ist, bei welchem die feste Substanz mit der gasförmigen in Berührung ist.

Sind die Fundamentalwerte gefunden, so berechnen sich aus den äußeren Bedingungen im § 166

$$(121)\qquad \left\{\begin{aligned} M_1 + M_2 + M_3 &= M \\ M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 &= V \\ M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 &= U \end{aligned}\right.$$

die Massen M_1, M_2, M_3 der in den verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Teile des Systems in eindeutiger Weise. Doch hat diese Lösung nur dann einen physikalischen Sinn, wenn die Werte von M_1, M_2, M_3 sämtlich positiv ausfallen.

§ 187. Bestimmen wir z. B. den Fundamentalzustand des Wassers. Da für 0° C. der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes $4,58^{\text{mm}}$, der Schmelzdruck des Eises aber 760^{mm} beträgt, so ist 0° nicht die Fundamentaltemperatur des Wassers. Nun nimmt aber der Schmelzdruck des Eises mit steigender Temperatur ab, während der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes wächst; folglich wird für eine etwas höhere Temperatur als 0° ein Zusammenfallen jener beiden Drucke eintreten. Nach der Gleichung (114) steigt die Schmelztemperatur des Eises bei Erniedrigung des Druckes von 760^{mm} bis $4,58^{\text{mm}}$ um nahezu 0,0075°. Die Temperatur 0,0075° C. ist also sehr angenähert die Fundamentaltemperatur des Wassers, da für sie der Druck des über flüssigem Wasser gesättigten Dampfes nahe zusammenfällt mit dem Schmelzdruck des Eises, und infolgedessen auch mit dem Druck des über Eis gesättigten Dampfes. Daraus ergeben sich dann auch die Werte für das spezifische Volumen von Wasser im gasförmigen, flüssigen und festen Fundamentalzustand:

$$v_1 = 206000, \qquad v_2 = 1,00, \qquad v_3 = 1,09.$$

Für andere Temperaturen als die Fundamentaltemperatur fallen Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationsdruck alle verschieden aus.

§ 188. Überblicken wir nun noch einmal die inneren Gleichgewichtsbedingungen (101) für die drei Kombinationen je zweier sich berührender Aggregatzustände einer gegebenen Substanz im Zusammenhang. Für jede dieser Kombinationen ist sowohl der Druck p als auch die spezifischen

Volumina der beiden sich berührenden Teile allein von der Temperatur abhängig und durch (101) bestimmt. Hierbei ist aber wohl zu unterscheiden, ob sich z. B. gesättigter Dampf in Berührung mit flüssiger oder mit fester Substanz befindet, da für diese beiden Fälle die Funktionen, welche Druck und spezifisches Volumen des gesättigten Dampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, ganz verschieden ausfallen. Der Zustand des gesättigten Dampfes ist erst dann bestimmt, wenn außer der Temperatur auch noch angegeben ist, mit welchem Aggregatzustand der Dampf sich in Berührung befindet, und das nämliche gilt für die beiden anderen Aggregatzustände. Wenn wir daher von jetzt an die Ziffern 1, 2, 3 der Reihe nach auf den gasförmigen, flüssigen, festen Zustand beziehen, so müssen wir zur Bezeichnung eines im Zustand der Sättigung befindlichen Körperteils zwei Indizes verwenden, von denen der erste den Aggregatzustand des betrachteten Körperteils selbst, der zweite denjenigen Aggregatzustand angibt, mit welchem der Körperteil in Berührung gedacht ist. So erhalten wir zur Bezeichnung des spezifischen Volumens des gesättigten Dampfes die beiden Ausdrücke v_{12} und v_{13}, von denen der erste den Dampf in Berührung mit flüssiger, der zweite den Dampf in Berührung mit fester Substanz darstellt. Analog ergeben sich die Bezeichnungen v_{23} und v_{21}, v_{31} und v_{32} für die spezifischen Volumina flüssiger und fester Substanz im Zustand der Sättigung; jede von diesen sechs Größen ist eine bestimmte Funktion der Temperatur allein. Die entsprechenden Drucke sind:

Verdampfungsdruck:	Schmelzdruck:	Sublimationsdruck:
$p_{12} = p_{21}$	$p_{23} = p_{32}$	$p_{31} = p_{13}$

ebenfalls Funktionen der Temperatur allein. Nur für die Fundamentaltemperatur werden zwei dieser Drucke einander gleich, und dann auch gleich dem dritten.

Stellt man also die Abhängigkeit der drei Drucke von der Temperatur durch drei Kurven dar, indem man etwa die Temperatur als Abszisse und die Drucke als Ordinaten aufträgt, so schneiden sich die drei Kurven in einem einzigen Punkt, dem Fundamentalpunkt, auch dreifacher Punkt genannt. Es ist auch leicht zu berechnen, unter welchem Winkel sich die Kurven in dem Fundamentalpunkt schneiden. Denn die Neigung der Kurven gegen die Abszissenachse wird gegeben durch die Differentialquotienten:

$$\frac{dp_{12}}{dT}, \qquad \frac{dp_{23}}{dT}, \qquad \frac{dp_{31}}{dT}.$$

Nun ist nach Gleichung (111) in entsprechender Bezeichnung

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{r_{12}}{T(v_1 - v_2)}.$$

Ebenso

$$\frac{dp_{23}}{dT} = \frac{r_{23}}{T(v_2 - v_3)}$$

und

$$\frac{dp_{31}}{dT} = \frac{r_{31}}{T(v_3 - v_1)}.$$

Dabei beziehen sich die v auf den Fundamentalzustand und sind daher nur mit einem einzigen Index versehen. Hieraus ergibt sich nun die Richtung des Verlaufs jeder Kurve im Fundamentalpunkt, sobald man die Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationswärme kennt.

Vergleichen wir z. B. die Kurve des Verdampfungsdrucks p_{12} mit der Kurve des Sublimationsdrucks p_{13} für Wasser in der Nähe des Fundamentalpunkts $0{,}0075°$ C. Hierfür ist im absoluten Maßsystem, durch Multiplikation des in Kalorien ausgedrückten Wertes mit dem mechanischen Wärmeäquivalent:

$$r_{12} = 600 \cdot 4{,}19 \cdot 10^7$$

(Verdampfungswärme des Wassers bei $0{,}0075°$ C.),

$$r_{13} = -r_{31} = (80 + 600) \cdot 4{,}19 \cdot 10^7$$

(Sublimationswärme des Eises bei $0{,}0075°$ C.),

$$v_1 = 206000, \qquad v_2 = 1{,}00, \qquad v_3 = 1{,}09, \qquad (\S\,187)$$
$$T = 273.$$

Also in Millimetern Quecksilber, durch Multiplikation des absoluten Wertes mit $\frac{760}{1013250}$:

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{600 \cdot 4{,}19 \cdot 10^7 \cdot 760}{273 \cdot 206000 \cdot 1013250} = 0{,}335,$$
$$\frac{dp_{31}}{dT} = \frac{dp_{13}}{dT} = \frac{680 \cdot 4{,}19 \cdot 10^7 \cdot 760}{273 \cdot 206000 \cdot 1013250} = 0{,}380.$$

Die Kurve des Sublimationsdrucks p_{13} verläuft also im Fundamentalpunkt steiler als die Kurve des Verdampfungsdrucks p_{12}, oder: für Temperaturen oberhalb der Fundamentaltemperatur ist $p_{13} > p_{12}$, für Temperaturen unterhalb derselben ist $p_{13} < p_{12}$. Die Differenz beträgt:

$$\frac{dp_{13}}{dT} - \frac{dp_{12}}{dT} = \frac{d(p_{13} - p_{12})}{dT} = 0,045.$$

Mißt man also die Spannung des gesättigten Wasserdampfes oberhalb des Fundamentalpunktes über Wasser, unterhalb desselben über Eis, so erleidet die Spannungskurve im Fundamentalpunkt einen Knick, dessen Größe durch den Sprung des Differentialquotienten, d. h. durch die obige Differenz angegeben wird. Bei $-1°$ $(dT = -1)$ ist demnach angenähert:

$$p_{13} - p_{12} = -0,04,$$

d. h. bei $-1°$ C. ist der Druck des gesättigten Wasserdampfes über Eis um $0,04^{\text{mm}}$ kleiner als der über Wasser, was auch experimentell bestätigt worden ist.[1] Dagegen läßt sich die Existenz eines scharfen Knicks in dem angegebenen Betrage nur aus der Theorie erschließen.

§ 189. Wir haben unsere bisherigen Untersuchungen nur auf die Betrachtung der einzelnen verschiedenartigen Lösungen derjenigen Gleichungen erstreckt, welche die inneren Gleichgewichtsbedingungen des Systems aussprechen, und daraus die wichtigsten Eigenschaften des betreffenden Gleichgewichtszustandes abgeleitet. Nunmehr kommen wir zu der weiteren Frage, welche unter den verschiedenen möglichen Lösungen der Aufgabe in jedem gegebenen Falle den Vorzug besitzt, d. h. den stabilsten Gleichgewichtszustand darstellt. Zur Beantwortung dieser Frage nehmen wir die ursprünglich in § 165 gegebene Fassung des Problems wieder auf, welche kurz folgendermaßen lautet. Gegeben ist die Gesamtmasse M, das Gesamtvolumen V, die Gesamtenergie U des Systems. Statt V und U wird es öfter bequemer sein, die Werte $\frac{V}{M} = v$ (mittleres spezifisches Volumen des Systems) und $\frac{U}{M} = u$ (mittlere spezifische Energie des Systems) zu benutzen. Gesucht ist der stabilste Gleichgewichtszustand, d. h. der Zustand des absoluten Maximums der Gesamtentropie S.

Wir fanden oben, daß im allgemeinen die Gleichgewichtsbedingungen drei verschiedene Arten von Lösungen zulassen, je nachdem das System sich in 1, 2 oder 3 Aggregatzustände spaltet. Bei der Frage, welche von

[1] Wärmetabellen von L. Holborn, K. Scheel und F. Henning. Braunschweig (Vieweg u. Sohn) 1919, p. 61.

diesen drei Lösungen in jedem gegebenen Falle den Vorzug hat, ist zunächst zu berücksichtigen, daß die zweite und die dritte Lösung nur dann einen physikalischen Sinn haben, wenn die aus den Gleichungen (103) und (121) sich ergebenden Werte der Massen positiv ausfallen. Dies führt zu einer Einschränkung des Gültigkeitsbereichs dieser beiden Lösungen. Zuerst wollen wir diesen Gültigkeitsbereich feststellen, und werden dann den Nachweis führen, daß innerhalb ihres Gültigkeitsbereichs die dritte Lösung stets den Vorzug hat vor den beiden ersten, und die zweite den Vorzug hat vor der ersten.

Zur Erleichterung der Übersicht möge die geometrische Anschauung zu Hilfe genommen werden. Zu diesem Zweck denken wir uns die von vornherein gegebenen Werte $v = \dfrac{V}{M}$ und $u = \dfrac{U}{M}$ (der Wert von M ist hier nebensächlich) dadurch graphisch dargestellt, daß wir diese Größen als die rechtwinkligen Koordinaten eines Punktes in einer Ebene (der Zeichnungsebene in Fig. 4) ansehen, so daß jedem Punkt der Ebene ein bestimmtes Wertenpaar dieser beiden Größen entspricht. Unsere Aufgabe ist dann die, für jeden beliebig gegebenen Punkt dieser Ebene die Entscheidung zu treffen, welcher Art das stabile Gleichgewicht ist, welches bei den entsprechenden Werten von v und u zustande kommt.

§ 190. Betrachten wir nun den Gültigkeitsbereich der dritten Lösung. Die sich aus den Gleichungen (121) ergebenden Werte der Massen M_1, M_2, M_3 sind:

$$\text{(121a)} \qquad M_1 : M_2 : M_3 : M = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_2 & v_3 \\ u & u_2 & u_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_3 & v_1 \\ u & u_3 & u_1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_1 & v_2 \\ u & u_1 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix}$$

wobei wir hier, wie überall im folgenden, die Bezeichnung v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3 speziell auf die Fundamentalwerte der v und u anwenden.

Hieraus ersieht man, daß die Werte von M_1, M_2, M_3 nur dann alle zugleich positiv ausfallen, wenn der dem Wertenpaar (v, u) entsprechende Punkt innerhalb des Dreiecks liegt, das von den Punkten mit den respektiven Koordinaten (v_1, u_1), (v_2, u_2) und (v_3, u_3) gebildet wird. Der Gültigkeitsbereich der dritten Lösung wird daher durch dieses Dreieck dargestellt, welches wir das Fundamentaldreieck der Substanz nennen können, und ist in der Fig. 4 mit (123) bezeichnet. Die Zeichnung ist für eine Substanz ausgeführt, für die, wie bei Wasser, $v_1 > v_3 > v_2$ und $u_1 > u_2 > u_3$.

§ 191. Wir kommen nun zur Betrachtung des Gültigkeitsbereichs der zweiten Lösung, welcher die Gleichungen (101) und (103) entsprechen. Diese Gleichungen ergeben drei Arten von Wertensystemen, je nach den drei

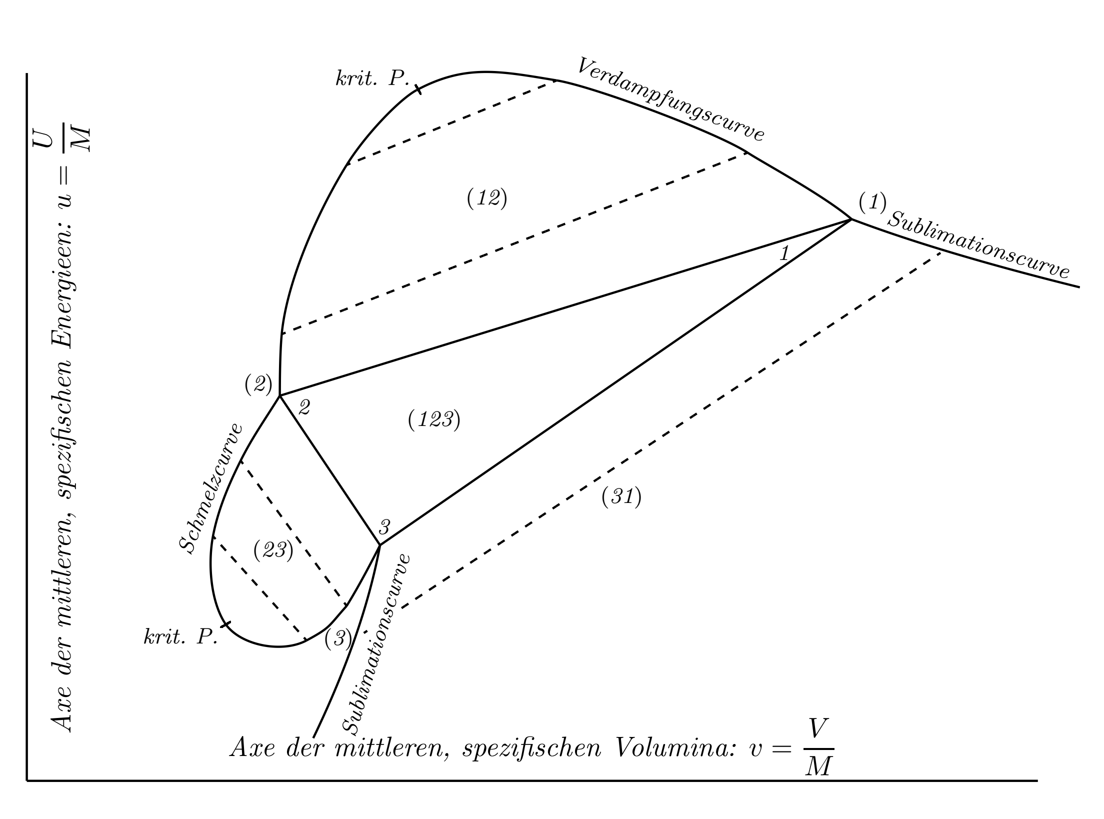


Fig. 4.

paarweisen Kombinationen der drei Aggregatzustände, deren jede den beiden andern von vornherein gleichberechtigt gegenübersteht. Wir betrachten zunächst die Kombination des gasförmigen und des flüssigen Zustandes. Dann lauten jene Gleichungen gemäß der jetzt eingeführten Bezeichnung:

$$(122) \quad \left\{ \begin{aligned} &T_{12} = T_{21}, \qquad p_{12} = p_{21} \\ &s_{12} - s_{21} = \frac{u_{12} - u_{21} + p_{12}(v_{12} - v_{21})}{T_{12}} \end{aligned} \right.$$

und:

$$(123) \quad \left\{ \begin{aligned} M_{12} + M_{21} &= M \\ M_{12}v_{12} + M_{21}v_{21} &= V = Mv \\ M_{12}u_{12} + M_{21}u_{21} &= U = Mu. \end{aligned} \right.$$

Um das Gebiet zu finden, innerhalb dessen der Punkt mit den Koordinaten v, u liegen muß, damit M_{12} und M_{21} beide positiv ausfallen, suchen wir die

Grenzen dieses Gebietes auf, d. h. die Kurven, welche durch die Bedingungen $M_{12} = 0$ und $M_{21} = 0$ dargestellt werden; zunächst die Kurve: $M_{21} = 0$ (flüssige Masse $= 0$). Diese Bedingung in (123) eingeführt ergibt: $M_{12} = M$ und

$$v = v_{12} \qquad\qquad u = u_{12}. \tag{124}$$

Da v_{12} und u_{12} Funktionen einer einzigen Variabeln sind, so ist durch diese beiden Gleichungen den Größen v und u eine bestimmte Bedingung vorgeschrieben, und diese Bedingung ergibt die gesuchte Kurve, eine Grenze des gesuchten Gültigkeitsbereichs. Diese Kurve geht durch die Ecke *1* des Fundamentaldreiecks, weil für die Fundamentaltemperatur $v_{12} = v_1$ und $u_{12} = u_1$ wird. Zur Feststellung ihres weiteren Verlaufs bilden wir den Ausdruck des Differentialquotienten $\dfrac{du_{12}}{dv_{12}}$. Hierfür hat man:

$$\frac{du_{12}}{dv_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{12} \frac{dT_{12}}{dv_{12}}.$$

Die mit ∂ bezeichneten partiellen Differentialquotienten beziehen sich hier überall auf die unabhängigen Variabeln T und v. Daraus folgt nach (80) und (24):

$$\frac{du_{12}}{dv_{12}} = T_{12}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{12} - p_{12} + (c_v)_{12}\frac{dT_{12}}{dv_{12}}.$$

Mittels dieser Gleichung kann man den Verlauf der Kurve (124) experimentell verfolgen, indem man T_{12} oder v_{12} oder irgend eine andere geeignete Größe als unabhängigen Parameter nimmt.

In gleicher Weise liefert die Bedingung $M_{12} = 0$ (dampfförmige Masse $= 0$) eine andere Grenze des gesuchten Gültigkeitsbereichs durch die Kurve:

$$v = v_{21} \qquad\qquad u = u_{21},$$

welche durch die Ecke *2* des Fundamentaldreiecks geht und der Gleichung genügt:

$$\frac{du_{21}}{dv_{21}} = T_{12}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{21} - p_{12} + (c_v)_{21}\frac{dT_{12}}{dv_{21}}.$$

Hierbei ist davon Gebrauch gemacht, daß $T_21 = T_12$ und $p_21 = p_12$.

Diese beiden Kurven sind aber nichts anderes als Zweige einer und derselben Kurve, da sie für den kritischen Punkt: $v_{12} = v_{21}$, ineinander übergehen, und zwar, wie eine nähere Untersuchung des Wertes von $\dfrac{du_{12}}{dv_{12}}$

und $\dfrac{du_{21}}{dv_{21}}$ nach § 185 lehrt, ohne in diesem Punkte eine Ecke oder Spitze zu bilden.

Wir können daher beide Kurvenäste unter dem gemeinsamen Namen „Verdampfungskurve“ zusammenfassen. Dann entspricht jedem Punkt (v_{12}, u_{12}) auf dem einen Ast ein bestimmter Punkt (v_{21}, u_{21}) auf dem andern Ast, insofern beiden Punkten die nämliche Temperatur $T_{12} = T_{21}$ und der nämliche Druck $p_{12} = p_{21}$ zukommt. Diese Zuordnung je zweier Punkte auf den beiden Ästen wird bestimmt durch die Gleichungen (122) und ist in der Fig. 4 durch die Verbindungslinien einiger solcher Punktpaare angedeutet. So entsprechen sich auch die beiden Ecken des Fundamentaldreiecks (v_1, u_1) und (v_2, u_2). Der kritische Punkt entspricht sich selbst.

Die gefundene Verdampfungskurve bildet somit die Grenze des Gültigkeitsbereiches desjenigen Teils der zweiten Lösung, welchem die Berührung von Dampf und Flüssigkeit entspricht, und man überzeugt sich leicht aus (123), daß der Gültigkeitsbereich in den von der Kurve eingeschlossenen Raum der Zeichnungsebene fällt. Gleichwohl ist die Kurve nur bis zu den Ecken *1* und *2* des Fundamentaldreiecks gezeichnet, weil, wie sich später zeigen wird, die Lösung nur bis dahin das stabile Gleichgewicht angibt. Dieser Raum ist mit (*12*) bezeichnet.

Ganz analog der Verdampfungskurve ergibt sich nun auch der Verlauf der „Schmelzkurve“, deren beide Äste durch die Gleichungen:

$$v = v_{23} \qquad u = u_{23}$$

und:

$$v = v_{32} \qquad u = u_{32}$$

dargestellt werden, und der „Sublimationskurve“, für deren Äste die Gleichungen:

$$v = v_{31} \qquad u = u_{31}$$

und:

$$v = v_{13} \qquad u = u_{13}$$

gelten. Die erstere Kurve geht durch die Ecken *2* und *3*, die letztere durch die Ecken *3* und *1* des Fundamentaldreiecks. Die hierdurch abgegrenzten Gültigkeitsbereiche des 2. und 3. Teils der zweiten Lösung sind in der Fig. 4 mit (*23*) und (*31*) bezeichnet. Im übrigen gelten alle für die Verdampfungskurve abgeleiteten Beziehungen auch hier, nur mit entsprechender Vertauschung der Indizes. Einige entsprechende Punktpaare sind wieder durch Verbindungslinien angedeutet. Für die Schmelzkurve ist auch ein kritischer Punkt gezeichnet.

§ 192. Nachdem so auch für die zweite Lösung der Gültigkeitsbereich festgestellt ist, ersieht man unmittelbar, daß für alle Punkte (v, u), welche außerhalb der nun abgegrenzten Flächenräume liegen, nur die erste Lösung einen physikalischen Sinn ergibt, woraus folgt, daß für diese Punkte das stabile Gleichgewicht jedenfalls durch die erste Lösung (§ 170) dargestellt wird. Die entsprechenden Räume sind in der Fig. 4 mit (*1*), (*2*) und (*3*) bezeichnet, je nachdem der betreffende Zustand als gasförmig, flüssig oder fest aufgefaßt wird. Wenn für zwei Aggregatzustände ein kritischer Punkt existiert, gibt es zwischen ihnen keine scharfe Grenze.

§ 193. Es handelt sich nun um die Frage: Welcher unter mehreren Gleichgewichtszuständen, die einem gegebenen Wertsystem M, v, u, also einem gegebenen Punkte der Zeichnungsebene entsprechen, besitzt den größten Wert der Entropie? Da jede der drei besprochenen Lösungen einen ganz bestimmten Zustand angibt, so erhalten wir für jedes gegebene Wertensystem (M, v, u) ebensoviel Werte der Entropie, als Lösungen für dies Wertensystem vorhanden sind. Bezeichnen wir also die den verschiedenen Lösungen entsprechenden Werte der Entropie der Reihe nach mit S, S' und S'', so haben wir:
Für die erste Lösung:

$$S = M \cdot s. \tag{125}$$

Für die zweite Lösung:

$$S' = M \cdot s' = M_{12} s_{12} + M_{21} s_{21}, \tag{126}$$

oder eine andere Kombination zweier Aggregatzustände.
Für die dritte Lösung:

$$S'' = M \cdot s'' = M_1 s_1 + M_2 s_2 + M_3 s_3. \tag{127}$$

Diese Größen sind alle vollständig bestimmt durch die gegebenen Werte von M, v und u. Es wird sich nun nachweisen lassen, daß für jedes beliebige Wertensystem (M, v, u) stets $S'' > S' > S$, oder $s'' > s' > s$, vorausgesetzt, daß sämtliche Massenteile positiv sind. Statt der Entropien selber ist es bequemer, die entsprechenden mittleren spezifischen Entropien s'', s', s zu betrachten, weil diese Größen gar nicht von M, sondern nur von v und u abhängen.

Zur geometrischen Veranschaulichung kann man sich in jedem Punkte (v, u) die entsprechenden Werte von s, s' und s'' in senkrechter Richtung zur Zeichnungsebene nach oben als Strecken aufgetragen denken, wodurch die drei Entropieflächen s, s' und s'' entstehen.

§ 194. Zunächst soll gezeigt werden, daß $s' - s$ stets positiv ist, d. h. daß die Fläche s' stets oberhalb der Fläche s liegt.

Während sich s direkt aus v und u nach der Definition (61) der Entropie für eine homogene Substanz ergibt, hat man zur Bestimmung des Wertes von s' die Gleichungen (126), (122) und (123). Durch dieselben wird s' als von v und u allein abhängig dargestellt und so die Fläche s' bestimmt, die im ganzen 3 Blätter bildet, entsprechend den 3 paarweisen Kombinationen der drei Aggregatzustände. Wir beziehen uns im folgenden zunächst wieder auf die Kombination von Dampf und Flüssigkeit.

Was nun die gegenseitige Lage der beiden Flächen s und s' anbelangt, so läßt sich leicht erkennen, daß dieselben eine Kurve gemeinsam haben, deren Projektion auf die Zeichnungsebene die Verdampfungskurve ist. Denn für irgend einen Punkt der Verdampfungskurve: $v = v_{12}$, $u = u_{12}$ hat man für die erste Fläche: $s = s_{12}$, wie selbstverständlich, und für die zweite Fläche zunächst aus (123):

$$M_{21} = 0, \qquad M_{12} = M \tag{128}$$

und aus (126): $s' = s_{12}$. In der Tat fallen ja für die Punkte der Verdampfungskurve die erste und die zweite Lösung zusammen. Die Schnittkurve der Flächen s und s' wird dargestellt durch die Gleichungen:

$$v = v_{12}, \qquad u = u_{12}, \qquad s = s_{12},$$

in denen v, u, s die drei variabeln orthogonalen Koordinaten eines Punktes im Raum vorstellen. v_{12}, u_{12}, s_{12} hängen ab von einem einzigen variabeln Parameter, z. B. der Temperatur $T_{12} = T_{21}$. Die Kurve geht auch durch den Punkt (v_1, u_1, s_1), welcher die Ecke *1* des Fundamentaldreiecks zur Projektion hat.

Ein anderer Ast derselben Schnittkurve ist gegeben durch die Gleichungen:

$$v = v_{12}, \qquad u = u_{12}, \qquad s = s_{12}.$$

Beide Äste treffen sich in einem Punkte, der den kritischen Punkt zur Projektion hat. Jedem Punkte des einen Astes ist ein bestimmter Punkt des andern zugeordnet, insofern beiden die nämliche Temperatur $T_{12} = T_{21}$ und der nämliche Druck $p_{12} = p_{21}$ entspricht. So ist dem Punkte (v_1, u_1, s_1) des ersten Astes der Punkt (v_2, u_2, s_2) des zweiten zugeordnet.

Ferner ist ersichtlich, daß die Fläche s' aus lauter Geraden besteht, und daß sie auf eine Ebene abwickelbar ist. Das erstere geht hervor aus der Betrachtung eines Punktes, dessen Koordinaten die Werte haben:

$$v = \frac{\lambda v_{12} + \mu v_{21}}{\lambda + \mu}, \quad u = \frac{\lambda u_{12} + \mu u_{21}}{\lambda + \mu}, \quad s = \frac{\lambda s_{12} + \mu s_{21}}{\lambda + \mu},$$

wobei λ und μ beliebige positive Größen sind. Für alle positiven Werte von λ und μ erhält man nämlich hieraus alle Punkte der geradlinigen Strecke, welche die beiden zugeordneten Punkte (v_{12}, u_{12}, s_{12}) und (v_{21}, u_{21}, s_{21}) verbindet. Diese Gerade liegt offenbar ganz auf der Fläche s', weil für jedes beliebige λ und μ die entsprechenden Werte von v, u, s die Gleichungen (123) und (126) befriedigen, wenn $M_{12} = \lambda$ und $M_{21} = \mu$ gesetzt wird. Also wird die Fläche s' gebildet von den geradlinigen Strecken, welche je zwei zugeordnete Punkte der Schnittkurve der Flächen s und s' verbinden. Eine solche Gerade der Fläche ist auch die Verbindungslinie der Punkte (v_1, u_1, s_1) und (v_2, u_2, s_2), deren Projektion auf die Zeichnungsebene die Seite (12) des Fundamentaldreiecks ist. Für den kritischen Punkt zieht sich diese Strecke auf einen Punkt zusammen, und hier erreicht die Fläche s' ihr Ende. Analog verhält es sich mit den beiden anderen Blättern der Fläche: das eine Blatt beginnt mit der Verbindungslinie der Punkte (v_2, u_2, s_2) und (v_3, u_3, s_3), das andere mit der der Punkte (v_3, u_3, s_3) und (v_1, u_1, s_1).

Die Abwickelbarkeit der Fläche s' ergibt sich am einfachsten aus der Betrachtung der Gleichung folgender Ebene:

$$p_{12}(v - v_{12}) + (u - u_{12}) - T_{12}(s - s_{12}) = 0,$$

worin v, u, s die drei variabeln Raumkoordinaten bedeuten, während p_{12}, v_{12}, u_{12}, T_{12}, s_{12} nach (122) von einem einzigen Parameter, etwa T_{12}, abhängen. Diese Ebene enthält erstens die zugeordneten Punkte (v_{12}, u_{12}, s_{12}) und (v_{21}, u_{21}, s_{21}), den letzteren vermöge der Gleichungen (122), also auch ihre Verbindungsstrecke, und zweitens die unendlich benachbarten zugeordneten Punkte mit den Koordinaten:

$$v_{12} + dv_{12}, \quad u_{12} + du_{12}, \quad s_{12} + ds_{12}$$

und

$$v_{21} + dv_{21}, \quad u_{21} + du_{21}, \quad s_{21} + ds_{21},$$

wie aus (61) folgt, also auch ihre Verbindungsstrecke. Mithin liegen zwei unendlich benachbarte Erzeugende der Fläche in einer Ebene, und die Fläche ist developpabel.

Zur Feststellung des Wertes von $s' - s$ möge die Änderung untersucht werden, welche diese Differenz dadurch erleidet, daß man von einem beliebigen Punkt (v, u) der Zeichnungsebene zu einem beliebigen unendlich benachbarten $(v + \delta v,\ u + \delta u)$ übergeht. Dabei lassen wir $M = M_{12} + M_{21}$ konstant, was der Allgemeinheit keinen Eintrag tut, weil s und s' nur von v und u abhängen. Nun haben wir durch Variation von (126):

$$M\,\delta s' = M_{12}\,\delta s_{12} + M_{21}\,\delta s_{21} + s_{12}\,\delta M_{12} + s_{21}\,\delta M_{21}.$$

Andrerseits nach (61):

$$\delta s = \frac{\delta u + p\,\delta v}{T}.$$

Aber nach (123) ist:

$$(129) \qquad \begin{cases} \delta M_{12} + \delta M_{21} = 0 \\ M_{12}\,\delta v_{12} + M_{21}\,\delta v_{21} + v_{12}\,\delta M_{12} + v_{21}\,\delta M_{21} = M\,\delta v \\ M_{12}\,\delta u_{12} + M_{21}\,\delta u_{21} + u_{12}\,\delta M_{12} + u_{21}\,\delta M_{21} = M\,\delta u. \end{cases}$$

Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von (122):

$$(130) \qquad \delta s' = \frac{\delta u + p_{12}\,\delta v}{T_{12}}$$

und daher:

$$(131) \qquad \delta(s' - s) = \left(\frac{1}{T_{12}} - \frac{1}{T}\right)\delta u + \left(\frac{p_{12}}{T_{12}} - \frac{p}{T}\right)\delta v.$$

Betrachten wir nun den Verlauf der Flächen s und s' in der Umgebung ihrer Schnittkurve, so ist aus der letzten Gleichung unmittelbar ersichtlich, daß sie sich längs dieser ganzen Kurve b e r ü h r e n. Denn z. B. für irgend einen Punkt der Verdampfungskurve: $v = v_{12}$, $u = u_{12}$, dem nach (128) ein gemeinsamer Punkt beider Flächen entspricht, erhalten wir natürlich auch:

$$(132) \qquad T = T_{12}, \qquad p = p_{12},$$

und somit $\delta(s' - s) = 0$.

Um nun das Verhalten der beiden Flächen an diesen Berührungsstellen des Näheren zu prüfen, variieren wir die Gleichung (131) noch einmal allgemein, und wenden sie dann abermals auf dieselben Stellen an.

Zunächst erhalten wir allgemein:

$$\delta^2(s' - s) = \delta u\left(\frac{\delta T}{T^2} - \frac{\delta T_{12}}{T_{12}^2}\right) + \delta v\left(\frac{\delta p_{12}}{T_{12}} - \frac{\delta p}{T} - \frac{p_{12}\,\delta T_{12}}{T_{12}^2} + \frac{p\,\delta T}{T^2}\right)$$
$$+\delta^2 u\left(\frac{1}{T_{12}} - \frac{1}{T}\right) + \delta^2 v\left(\frac{p_{12}}{T_{12}} - \frac{p}{T}\right).$$

Dies ergibt für die Berührungspunkte der beiden Flächen nach (132):

$$T^2\delta^2(s - s') = \delta u\,(\delta T - \delta T_{12}) + \delta v\,(T\,\delta p_{12} - T\,\delta p - p\,\delta T_{12} + p\,\delta T)$$

oder kürzer, nach (61):

$$(133) \qquad T\,\delta^2(s' - s) = (\delta T - \delta T_{12})\,\delta s + (\delta p_{12} - \delta p)\,\delta v.$$

Nun reduzieren wir alle in diesem Ausdruck vorkommenden Variationen auf die beiden einzigen δT und δv, indem wir setzen:

Nach (81):
$$\delta s = \frac{c_v}{T}\,\delta T + \frac{\partial p}{\partial T}\,\delta v.$$

Ferner:
$$\delta p = \frac{\partial p}{\partial T}\,\delta T + \frac{\partial p}{\partial v}\,\delta v,$$

$$\delta p_{12} = \frac{dp_{12}}{dT_{12}}\,\delta T_{12}.$$

Es bleibt nun noch δT_{12} durch δT und δv auszudrücken. Dies geschieht durch die Gleichungen (129), welche mit Berücksichtigung der hier eintretenden Vereinfachung (128) die Bedingung liefern:

$$\frac{\delta u_{12} - \delta u}{u_{12} - u_{21}} = \frac{\delta v_{12} - \delta v}{v_{12} - v_{21}}.$$

Setzt man hierin:

$$\delta u_{12} = \frac{du_{12}}{dT_{12}}\,\delta T_{12}, \qquad \delta v_{12} = \frac{dv_{12}}{dT_{12}}\,\delta T_{12}, \tag{134}$$

$$\delta u = c_v\,\delta T + \frac{\partial u}{\partial v}\,\delta v,$$

so ergibt sich:

$$\delta T_{12} = \frac{c_v\,\delta T + \left(\dfrac{\partial u}{\partial v} - \dfrac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}}\right)\delta v}{\dfrac{du_{12}}{dT_{12}} - \dfrac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}}\,\dfrac{dv_{12}}{dT_{12}}}.$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch vereinfachen. Berücksichtigt man nämlich, daß nach (109):

$$\begin{aligned} \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} &= T_{12}\,\frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_{12} \\ &= T\,\frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p, \end{aligned} \tag{135}$$

und daß nach (80):

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T\,\frac{\partial p}{\partial T} - p,$$

ferner daß

$$\frac{du_{12}}{dT_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} \frac{dv_{12}}{dT_{12}} \tag{136}$$

$$= c_v + \left(T\,\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) \cdot \frac{dv_{12}}{dT_{12}},$$

sowie:

$$\frac{dp_{12}}{dT_{12}} = \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial v}\,\frac{dv_{12}}{dT_{12}},$$

so folgt:

$$\delta T_{12} = \frac{c_v\,\delta T - T\,\dfrac{\partial p}{\partial v} \cdot \dfrac{dv_{12}}{dT_{12}}\,\delta v}{c_v - T\,\dfrac{\partial p}{\partial v}\left(\dfrac{dv_{12}}{dT_{12}}\right)^2}.$$

Die so gefundenen Werte der Variationen in (133) eingesetzt ergeben schließlich für die gesuchte Variation:

$$\delta^2(s' - s) = -\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{c_v}{T} \cdot \frac{\left(\dfrac{dv_{12}}{dT_{12}}\,\delta T - \delta v\right)^2}{c_v - T\dfrac{\partial p}{\partial v}\left(\dfrac{dv_{12}}{dT_{12}}\right)^2}.$$

Dieser Ausdruck ist wesentlich positiv, da c_v seiner physikalischen Bedeutung nach stets positiv, und $\dfrac{\partial p}{\partial v}$ nach § 169 für jeden Gleichgewichtszustand wesentlich negativ ist. Ein Grenzfall tritt ein, wenn

$$\frac{dv_{12}}{dT_{12}}\,\delta T - \delta v = 0$$

genommen wird; dann wird $\delta^2(s' - s) = 0$. In diesem Falle findet die Verrückung $(\delta T, \delta v)$ in der Richtung der Berührungskurve (T_{12}, v_{12}) der beiden Flächen statt, und es ist selbstverständlich, daß dann $s' = s$ bleibt.

Hieraus folgt, daß die Fläche s' sich in der Umgebung aller Berührungsstellen mit der Fläche s über dieselbe erhebt, oder daß $s' - s$ stets > 0, und dadurch ist bewiesen, daß die zweite Lösung der Gleichgewichtsbedingungen innerhalb ihres Gültigkeitsbereichs, also in den Gebieten (*12*), (*23*), (*31*) der Fig. 4 stets das stabile Gleichgewicht darstellt.

§ 195. Auf ähnliche Weise läßt sich zeigen, daß die dritte Lösung der Gleichgewichtsbedingungen innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches den Vorzug vor der zweiten hat. Sind v und u gegeben, so berechnet sich der dieser Lösung entsprechende Wert der mittleren spezifischen Entropie s'' eindeutig

aus den Gleichungen (127) und (121). Die Größen v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3, also auch s_1, s_2, s_3 haben ganz bestimmte Zahlenwerte, die sich aus den Gleichungen (120) ergeben.

Zunächst ist ersichtlich, daß die Fläche s'' nichts anderes ist als das ebene Dreieck, welches gebildet wird von den Punkten (v_1, u_1, s_1), (v_2, u_2, s_2) und (v_3, u_3, s_3), deren Projektionen auf die Zeichnungsebene die Ecken des Fundamentaldreiecks sind. Denn jeder Punkt mit den Koordinaten:

$$v = \frac{\lambda v_1 + \mu v_2 + \nu v_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad u = \frac{\lambda u_1 + \mu u_2 + \nu u_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad s = \frac{\lambda s_1 + \mu s_2 + \nu s_3}{\lambda + \mu + \nu},$$

wobei λ, μ, ν beliebige positive Werte haben, befriedigt die Gleichungen (121) und (127), da man nur $M_1 = \lambda$, $M_2 = \mu$, $M_3 = \nu$ zu setzen braucht. Diese Ebene s'' hat mit den drei Blättern der abwickelbaren Fläche s' die drei geradlinigen Strecken gemeinsam, welche die Punkte (v_1, u_1, s_1), (v_2, u_2, s_2) und (v_3, u_3, s_3) verbinden. In der Tat: Wird in den letzten Ausdrücken etwa $\nu = 0$ angenommen, so liefern die Gleichungen (121) $M_3 = 0$, und die dritte Lösung fällt mit der zweiten zusammen, da dann:

$$(137) \qquad \begin{cases} M_1 = M_{12} \qquad M_2 = M_{21} \quad v_1 = v_{12} \quad u_1 = u_{12} \\ v_2 = v_{21} \qquad T_1 = T_{12} \text{ etc.} \end{cases}$$

wird. Setzt man außerdem noch $\mu = 0$, so ergibt sich auch $M_2 = 0$, $v_1 = v$, $u_1 = u$, was ein Zusammenfallen aller drei Flächen s'', s' und s bedeutet.

Zur Untersuchung des Wertes von $s'' - s'$ bilden wir nun wieder die Variation $\delta(s'' - s')$, die durch δv und δu bestimmt wird. Hierfür ergibt sich zunächst aus (127):

$$(138) \qquad M\,\delta s'' = s_1\,\delta M_1 + s_2\,\delta M_2 + s_3\,\delta M_3,$$

wobei nach (121) die Bedingungen gelten:

$$\begin{aligned} &\delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0, \\ &v_1\,\delta M_1 + v_2\,\delta M_2 + v_3\,\delta M_3 = M\,\delta v, \\ &u_1\,\delta M_1 + u_2\,\delta M_2 + u_3\,\delta M_3 = M\,\delta u. \end{aligned}$$

Die Zurückführung des Ausdrucks (138) auf die unabhängigen Variationen δv und δu geschieht am bequemsten dadurch, daß man die letzte Gleichung mit $\frac{1}{T_1}$, die vorletzte mit $\frac{p_1}{T_1}$ multipliziert, und sie dann zu (138) addiert. Dann ergibt die Berücksichtigung von (120):

$$\delta s'' = \frac{\delta u + p_1\,\delta v}{T_1}.$$

Dies mit (130) verbunden ergibt für die gesuchte Variation:

$$\delta(s'' - s') = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{12}}\right)\delta u + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_{12}}{T_{12}}\right)\delta v, \tag{139}$$

wenn die Fläche s' durch das Blatt (12) vertreten ist. Aus dieser Gleichung geht hervor, daß die Ebene s'' das betreffende Blatt der Fläche s' in der den beiden Flächen gemeinsamen Geraden berührt. Denn für irgend einen Punkt dieser Geraden ist nach (137) $T_1 = T_{12}$, $p_1 = p_{12}$, so daß $\delta(s'' - s')$ verschwindet. Die Ebene s'' ist also gemeinsame Tangentialebene zu allen drei Blättern der Fläche s', und die Berührungskurven sind die drei Geraden, welche das ebene Dreieck s'' begrenzen. Für einen der Berührungspunkte haben wir nun aus (139) durch abermalige Variation, da T_1 und p_1 absolute Konstanten sind:

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta T_{12}}{T_1^2}\,\delta u + \left(\frac{p_1\,\delta T_{12}}{T_1^2} - \frac{\delta p_{12}}{T_1}\right)\delta v,$$

oder:

$$T_1^2\,\delta^2(s'' - s') = \left[\delta u - \left(T_1\frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1\right)\delta v\right]\delta T_{12}. \tag{140}$$

Nun folgt aus (129) durch Elimination von δM_{12} und δM_{21}:

$$\frac{M_{12}\,\delta v_{12} + M_{21}\,\delta v_{21} - M\,\delta v}{v_{12} - v_{21}} = \frac{M_{12}\,\delta u_{12} + M_{21}\,\delta u_{21} - M\,\delta u}{u_{12} - u_{21}},$$

oder mit Rücksicht auf (135) und (134):

$$\begin{aligned} &M\left[\delta u - \left(T_1\,\frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1\right)\delta v\right] \\ &= \delta T_{12}\left[M_{12}\,\frac{du_{12}}{dT_{12}} + M_{21}\,\frac{du_{21}}{dT_{12}} - \left(T_1\,\frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1\right)\left(M_{12}\,\frac{dv_{12}}{dT_{12}} + M_{21}\,\frac{dv_{21}}{dT_{12}}\right)\right]. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck in (140) substituiert und zugleich $\frac{du_{12}}{dT_{12}}$, analog $\frac{du_{21}}{dT_{12}}$, nach (136) durch seinen Wert ersetzt, ergibt schließlich:

$$\begin{aligned} \delta^2(s'' - s') = \frac{\delta T_{12}^2}{M T_1^2}\Bigg[&M_{12}\left((c_v)_{12} - T_1\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{12}\left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}}\right)^2\right) \\ &+ M_{21}\left((c_v)_{21} - T_1\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{21}\left(\frac{dv_{21}}{dT_{12}}\right)^2\right)\Bigg]. \end{aligned}$$

Diese Größe ist wesentlich positiv, da sowohl M_{12} und M_{21} als auch c_v stets positiv, dagegen $\frac{\partial p}{\partial v}$ stets negativ ist. Ein Grenzfall tritt dann ein, wenn man $\partial T_{12} = 0$ nimmt, d. h. wenn man in der Richtung der Berührungslinie der Flächen s'' und s' fortgeht, wie es von vornherein klar ist. Daraus folgt also, daß das Ebenenstück s'' sich in allen seinen Punkten über die Fläche s' erhebt, oder daß $s'' - s'$ niemals negativ wird, und damit ist bewiesen, daß die dritte Lösung der Gleichgewichtsbedingungen innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches, also innerhalb des Fundamentaldreiecks der Substanz: (*123*) das stabile Gleichgewicht darstellt.

§ 196. Wir sind nun imstande, die oben in § 165 betreffs des stabilen Gleichgewichts gestellte Frage allgemein zu beantworten. Ist die Gesamtmasse M, das Gesamtvolumen V und die Gesamtenergie U des Systems gegeben, so wird der entsprechende stabile Gleichgewichtszustand bestimmt durch die Lage des Punktes, dem die Koordinaten $v = \frac{V}{M}$ und $u = \frac{U}{M}$ angehören, in der Zeichnungsebene der Fig. 4.

Fällt nämlich erstens dieser Punkt in eins der Gebiete (*1*), (*2*), (*3*), so verhält sich das System ganz homogen, im gasförmigen, flüssigen oder festen Aggregatzustand. Fällt der Punkt zweitens in eins der Gebiete (*12*), (*23*), (*31*), so zerfällt das System in zwei verschiedene Aggregatformen, wie sie durch die Indizes des betreffenden Gebietes angegeben werden. Hierdurch ist aber auch sowohl die gemeinsame Temperatur, als auch die Werte der beiden heterogenen Massenteile vollständig bestimmt. Denn nach (123) liegt der Punkt (v, u) auf der geradlinigen Verbindungsstrecke zweier zugeordneter (§ 191) Punkte der Kurve, welche das betreffende Gebiet begrenzt; man ziehe also durch den gegebenen Punkt (v, u) diejenige Gerade, welche aus den beiden Ästen jener Kurve zwei zugeordnete Punkte ausschneidet. Diese beiden Punkte geben dann die Beschaffenheit der beiden Aggregatformen an, in die sich das System spaltet; sie haben natürlich gleiche Temperatur und gleichen Druck. Die Größen der Massenteile selber ergeben sich ebenfalls aus (123): ihr Quotient ist gleich dem Verhältnis, in welchem der Punkt (v, u) die Verbindungsstrecke der beiden zugeordneten Punkte teilt.

Wenn der gegebene Punkt drittens in das Gebiet des Fundamentaldreiecks (*123*) hineinfällt, wird das stabile Gleichgewicht durch eine Spaltung des Systems in alle drei Aggregatzustände bezeichnet, bei der Fundamentaltemperatur und unter dem Fundamentaldruck. Es bleibt dann nur noch übrig, die Massen der einzelnen heterogenen Teile des Systems zu bestimmen, und dies geschieht durch die Gleichungen (121a), aus denen hervorgeht, daß die Massenteile sich verhalten wie die Flächen der drei

Dreiecke, welche der Punkt (v, u) mit je einer Seite des Fundamentaldreiecks bildet.

So kann man in jedem einzelnen Falle die Bestimmungsstücke des stabilen Gleichgewichts finden, vorausgesetzt, daß das Fundamentaldreieck und die Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationskurve für die betreffende Substanz ein für allemal gezeichnet sind. Zur besseren Übersicht der Verhältnisse könnte man der Figur noch diejenigen Kurven beifügen, welche Stellen gleicher Temperatur oder gleichen Drucks miteinander verbinden. In den Gebieten (*12*), (*23*), (*31*) fallen die isothermen mit den isobaren Linien zusammen in die geradlinigen Verbindungsstrecken je zweier zugeordneter Punkte der Begrenzungskurven, das Gebiet (*123*) stellt selber eine singuläre Isotherme und Isobare vor. Dann erhält man z. B. für Wasser das Resultat, daß Eis im stabilen Gleichgewicht unter keinerlei Umständen eine höhere Temperatur als die Fundamentaltemperatur $(0{,}0075°\,\mathrm{C.})$ annehmen kann, also auch nicht, wenn der Druck noch so sehr erniedrigt werden sollte, während flüssiges Wasser bei geeignetem Druck auf beliebig hohe und tiefe Temperatur gebracht werden kann, ohne zu verdampfen oder zu gefrieren.

Sodann läßt sich auch die Frage direkt beantworten, welche Zustände ein Körper durchmacht, wenn man ihn einer Anzahl von bestimmten äußeren Veränderungen der Reihe nach unterwirft. So z. B. erfährt man das Verhalten eines Körpers mit der Masse M, der bei konstantem Volumen V abgekühlt oder erwärmt wird, durch die Betrachtung der Geraden $v = \frac{V}{M}$, welche der Ordinatenachse parallel läuft. Die Gebiete nämlich, welche diese Gerade durchschneidet, geben an, welche Zustände der Körper in diesem Falle durchmacht, also z. B. ob er im Laufe des Prozesses schmilzt, oder ob er verdampft, oder ob er direkt sublimiert, usw.[1]

Drittes Kapitel. System von beliebig vielen unabhängigen Bestandteilen (Komponenten).

§ 197. Im folgenden untersuchen wir ganz allgemein das thermodynamische Gleichgewicht eines aus verschiedenen räumlich aneinandergrenzenden Teilen bestehenden Systems, welches, im Gegensatz zu dem im vorigen Kapitel behandelten, aus beliebig vielen unabhängigen Bestandteilen (§ 198) zusammengesetzt sein kann. Jeden der verschiedenartigen, räumlich aneinandergrenzenden Teile des Systems setzen wir als physikalisch homogen (§ 67)

[1] Wegen der tatsächlichen Verhältnisse für Wasser vgl. G. Tammann, Göttinger Nachrichten 1913, S. 99.

voraus, und nennen ihn nach Gibbs eine „Phase“ des Systems.[1] So bildet eine Wassermenge, welche sich teils im gasförmigen, teils im flüssigen, teils im festen Aggregatzustand befindet, ein System von drei Phasen. Von vornherein ist sowohl die Anzahl der Phasen als auch ihr Aggregatzustand ganz beliebig. Doch läßt sich sogleich erkennen, daß ein im Gleichgewicht befindliches System zwar beliebig viele feste und flüssige, aber nur eine einzige gasförmige Phase besitzen kann; denn zwei verschiedene frei aneinandergrenzende Gase befinden sich niemals miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht.

§ 198. Außer der Zahl der Phasen ist für das System charakteristisch die Zahl seiner „unabhängigen Bestandteile“, oft auch „Komponenten“ genannt; von ihr hängen die wesentlichsten Eigenschaften des Gleichgewichts ab. Die Zahl der unabhängigen Bestandteile eines Systems definieren wir in folgender Weise: Man bilde zunächst die Zahl sämtlicher im System vorhandener chemisch einfachen Stoffe (Elemente) und scheide dann aus dieser Reihe diejenigen Stoffe als abhängige Bestandteile aus, deren Menge durch die der übrigen Stoffe in jeder Phase von vornherein bereits mitbestimmt ist; die Zahl der übrig bleibenden Stoffe ist die Zahl der unabhängigen Bestandteile des Systems.[2] Welche von den Bestandteilen des Systems man als unabhängige, und welche man als abhängige Bestandteile ansehen will, ist im übrigen gleichgültig, da es hier nur auf die Anzahl, nicht auf die Art der unabhängigen Bestandteile ankommt.

Mit der chemischen Konstitution der einzelnen Stoffe in den verschiedenen Phasen des Systems, insbesondere mit der Zahl der verschiedenen Molekülarten, hat die Frage nach der Anzahl der unabhängigen Bestandteile gar nichts zu tun. Eine Wassermenge in beliebigen Aggregatzuständen bildet z. B. immer einen einzigen unabhängigen Bestandteil, mögen noch so viele und verschiedenartige Assoziationen und Dissoziationen der H_2O-Moleküle, sei es in Knallgas oder in Ionen, vorkommen, insofern nämlich die Masse des Sauerstoffs durch die des Wasserstoffs, oder umgekehrt, in jeder Phase von vornherein bereits mitbestimmt ist. Ob allerdings letzteres wirklich zutrifft, muß, genau genommen, erst durch eine besondere Untersuchung festgestellt werden. Sobald man z. B. den Umstand berücksichtigt, daß Wasserdampf bei jeder Temperatur zum Teil in Knallgas dissoziiert ist

[1] Über die Anwendung des Begriffs der „Phase“ auf die beiden enantiomorphen Formen optisch-aktiver Substanzen vgl. die ausführliche Untersuchung von A. Byk, Zeitschr. f. phys. Chemie **45**, 465, 1903.

[2] Diese Definition der „unabhängigen Bestandteile“ eines Systems reicht für alle Fälle aus, in denen es sich um einen wahren Gleichgewichtszustand handelt, d. h. um einen solchen, welcher für alle denkbaren Veränderungen des Systems der Gleichung (76) genügt.

und daß der Sauerstoff des Knallgases von flüssigem Wasser stärker absorbiert wird als der Wasserstoff, erhält man, trotzdem nur vollständige H_2O-Moleküle zum Aufbau des Systems verwendet worden sind, verschiedene Gewichtsverhältnisse der beiden Elemente H und O in beiden Phasen des Systems Wasser — Wasserdampf, und damit nicht einen, sondern zwei unabhängige Bestandteile im System. Dasselbe gilt natürlich, wenn von vornherein H oder O im Überschuß vorhanden ist.

Eine wäßrige Lösung von Schwefelsäure bildet ein System von drei chemisch einfachen Stoffen: S, H, O, aber nur von zwei unabhängigen Bestandteilen, da die Masse des O durch die von S und von H in jeder Phase (z. B. flüssige Lösung, Dampf, Eis) von vornherein mitbestimmt ist, während S und H sich nicht in jeder Phase von vornherein gegenseitig bestimmen. Ob nun in der Lösung sich das Molekül H_2SO_4 irgendwie dissoziiert oder ob sich Molekülkomplexe oder Hydrate bilden oder nicht, ändert an der Zahl der unabhängigen Bestandteile des Systems nichts.

§ 199. Bezeichnen wir die Zahl der unabhängigen Bestandteile eines Systems mit α, so ergibt sich aus der für diese Zahl aufgestellten Definition, daß der Zustand einer bestimmten Phase des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt ist durch die Massen der α in ihr enthaltenen unabhängigen Bestandteile, und außerdem durch die Temperatur T und den Druck p. Dabei nehmen wir der Gleichförmigkeit halber an, daß ein jeder der α unabhängigen Bestandteile in jede Phase des Systems mit einer gewissen Menge eingeht, welche in speziellen Fällen auch verschwindend klein sein kann. Die Wahl der Temperatur und des Druckes als unabhängige Variable bedingt in der Form der folgenden Gleichungen eine gewisse Abweichung von denen des vorigen Kapitels, wo neben der Temperatur das spezifische Volumen als unabhängige Variable diente. Doch ist hier die Einführung des Drucks bequemer, weil derselbe im Gleichgewichtszustande allen frei aneinandergrenzenden Phasen des Systems gemeinsam ist und deshalb auch in der Regel leichter gemessen werden kann.

§ 200. Wir denken uns nun die Gesamtmassen der α unabhängigen Bestandteile des ganzen Systems: M_1, $M_2, \ldots$ M_α als gegeben und fragen nach dem thermodynamischen Gleichgewicht. Von den verschiedenen früher für ein beliebiges System aufgestellten Formen der Gleichgewichtsbedingung benutzen wir hier am besten diejenige, welche in der Gleichung (79) ausgesprochen ist:

$$\delta\Phi = 0, \tag{141}$$

gültig für jede beliebige mit den gegebenen Bedingungen verträgliche Zustandsänderung, bei der die Temperatur T und der Druck p ungeändert

bleiben. Dabei ist die Funktion Φ durch die Entropie S, die Energie U und das Volumen V des Systems nach (75) in folgender Weise bestimmt:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}.$$

§ 201. Nun sei β die Anzahl der Phasen des Systems; dann besteht die Funktion S, ebenso U, V und infolgedessen auch Φ, aus einer Summe von β Gliedern, deren jedes sich auf eine einzelne Phase, also auf einen physikalisch homogenen Körper bezieht:

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' + \ldots + \Phi^{\beta}, \tag{142}$$

wenn wir, wie immer im folgenden, die verschiedenen Phasen durch beigesetzte Striche voneinander unterscheiden. Dabei ist für die erste Phase:

$$\Phi' = S' - \frac{U' + pV'}{T}. \tag{143}$$

S', U', V' und Φ' sind vollständig bestimmt durch T, p und die Massen M'_1, $M'_2, \ldots\ M'_\alpha$ der in der Phase enthaltenen unabhängigen Bestandteile. Über die Art der Abhängigkeit von den einzelnen Massen läßt sich von vornherein nur so viel sagen, daß, wenn alle Massen in einem bestimmten Verhältnis verändert, z. B. verdoppelt werden, auch jede der obigen Funktionen sich in demselben Verhältnis verändert. Denn bei der genannten Veränderung bleibt die innere Beschaffenheit der Phase konstant, nur ihre Gesamtmasse ändert sich, und zwar gerade in dem angenommenen bestimmten Verhältnis, und eben dieser Gesamtmasse proportional wächst die Entropie, die Energie und das Volumen, und daher auch die Funktion Φ'. Mit anderen Worten: Φ' ist eine homogene Funktion ersten Grades der Massen M'_1, $M'_2, \ldots\ M'_\alpha$, die natürlich nicht lineär zu sein braucht. (Ein Beispiel einer nichtlineären homogenen Funktion ersten Grades ist: $\Phi' = \sqrt{M'^2_1 + M'^2_2 + \ldots + M'^2_\alpha}$.)

Um dies analytisch auszudrücken, lassen wir alle Massen sich in dem Verhältnis $1 + \varepsilon$ vergrößern, wobei ε eine sehr kleine Zahl ist. Dann sind alle Änderungen sehr klein, und man erhält für die entsprechende Änderung von Φ':

$$\begin{aligned}
\Delta\Phi' &= \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_1}\,\Delta M'_1 + \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_2}\,\Delta M'_2 + \ldots \\
&= \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_1}\,\varepsilon M'_1 + \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_2}\,\varepsilon M'_2 + \ldots.
\end{aligned}$$

Aber nach der Voraussetzung ist:

$$\Delta\Phi' = \varepsilon\Phi'.$$

Folglich:

$$\Phi' = \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} M_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} M_2' + \ldots + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_\alpha'} M_\alpha'. \tag{144}$$

Diese EULERsche Gleichung läßt sich durch Differentiation noch in verschiedene andere Formen bringen. Die in ihr vorkommenden Differentialkoeffizienten $\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}, \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}, \ldots$ hängen offenbar nur von der inneren Beschaffenheit der Phase, nicht von ihrer Gesamtmasse ab, da sich bei einer gleichmäßigen Vergrößerung aller Massen in ihnen Zähler und Nenner in gleichem Verhältnis ändern.

Was für die erste Phase gilt, läßt sich ohne weiteres auf jede andere Phase übertragen.

§ 202. Mit Benutzung von (142) lautet nun die Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta\Phi' + \delta\Phi'' + \ldots + \delta\Phi^\beta = 0 \tag{145}$$

oder, da Temperatur und Druck nicht variiert werden:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial\phi'}{\partial M_1'}\,\delta M_1' + \frac{\partial\phi'}{\partial M_2'}\,\delta M_2' + \ldots + \frac{\partial\phi'}{\partial M_\alpha'}\,\delta M_\alpha' \\ &+ \frac{\partial\phi''}{\partial M_1''}\,\delta M_1'' + \frac{\partial\phi''}{\partial M_2''}\,\delta M_2'' + \ldots + \frac{\partial\phi''}{\partial M_\alpha''}\,\partial M_\alpha'' \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ \frac{\partial\phi^\beta}{\partial M_1^\beta}\,\delta M_1^\beta + \frac{\partial\phi^\beta}{\partial M_2^\beta}\,\delta M_2^\beta + \ldots + \frac{\partial\phi^\beta}{\partial M_\alpha^\beta}\,\delta M_\alpha^\beta = 0. \end{aligned} \tag{146}$$

Wären die Variationen der Massen ganz beliebig, so würde diese Gleichung nur dann erfüllt, wenn sämtliche Koeffizienten der Variationen einzeln gleich Null wären. Nun aber besteht zwischen diesen nach § 200 die Bedingung, daß:

$$\left\{ \begin{aligned} M_1 &= M_1' + M_1'' + \ldots + M_1^\beta \\ M_2 &= M_2' + M_2'' + \ldots + M_2^\beta \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ M_\alpha &= M_\alpha' + M_\alpha'' + \ldots + M_\alpha^\beta \end{aligned} \right. \tag{147}$$

also bei irgend einer möglichen Veränderung des Systems:

$$(148)\quad \begin{cases} 0 = \delta M_1' + \delta M_1'' + \ldots + \delta M_1^\beta \\ 0 = \delta M_2' + \delta M_2'' + \ldots + \delta M_2^\beta \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ 0 = \delta M_\alpha' + \delta M_\alpha'' + \ldots + \delta M_\alpha^\beta \end{cases}$$

Daraus folgt als notwendige und hinreichende Bedingung für das Verschwinden des Ausdrucks (146):

$$(149)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} = \dfrac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} = \ldots = \dfrac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_1^\beta} \\ \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} = \dfrac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} = \ldots = \dfrac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_2^\beta} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \dfrac{\partial \Phi'}{\partial M_\alpha'} = \dfrac{\partial \Phi''}{\partial M_\alpha''} = \ldots = \dfrac{\partial \Phi^\beta}{\partial M_\alpha^\beta} \end{cases}$$

Dies sind für jeden unabhängigen Bestandteil $\beta - 1$ Gleichungen, die im Gleichgewichtszustand erfüllt sein müssen; also für alle α unabhängigen Bestandteile $\alpha(\beta - 1)$ Bedingungen. Jede dieser Gleichungen bezieht sich auf den Übertritt eines unabhängigen Bestandteils aus einer Phase in eine andere, sie spricht aus, daß das Gleichgewicht in bezug auf diesen Übertritt gesichert ist, daß also in der Natur gerade dieser Übertritt nicht stattfindet. Wie es sein muß, hängt diese Bedingung nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen, nicht von ihrer Gesamtmasse ab.

Da man die auf einen bestimmten Bestandteil bezüglichen, in einer einzelnen Reihe befindlichen Gleichungen beliebig umstellen kann, so folgt daraus der Satz: Befindet sich eine Phase in bezug auf einen bestimmten Bestandteil mit zwei anderen Phasen im Gleichgewicht, so befinden sich in bezug auf diesen Bestandteil auch die beiden anderen Phasen unter sich im Gleichgewicht (sie „koexistieren"). Nehmen wir dazu den schon oben (§ 197) hervorgehobenen Satz, daß jedes System im Gleichgewicht höchstens eine einzige gasförmige Phase besitzt, so ergibt sich daraus ganz allgemein, daß zwei koexistierende Phasen, z. B. zwei Flüssigkeiten, die zwei getrennte Schichten bilden, den nämlichen Dampf aussenden. Denn da die eine Phase nach der Voraussetzung mit der anderen Phase und selbstverständlich auch mit ihrem eigenen Dampf koexistiert, und zwar in bezug auf jeden ihrer Bestandteile, so koexistiert auch die andere Phase mit dem nämlichen Dampf. Man kann daher die Koexistenz von festen und flüssigen Phasen dadurch prüfen, daß man ihre Dämpfe vergleicht.

§ 203. Es ist nun leicht zu sehen, wie sich im allgemeinen der Gleichgewichtszustand des Systems aus den von vornherein gegebenen äußeren Bedingungen (147) und den Gleichgewichtsbedingungen (149) bestimmt. Die Zahl der ersten beträgt α, die der zweiten $\alpha(\beta-1)$, also zusammen $\alpha\beta$ Gleichungen. Andrerseits hängt der Zustand der β Phasen von $\alpha\beta+2$ Variabeln ab, nämlich außer von den $\alpha\beta$ Massen $M_1', \dots\ M_\alpha^\beta$ noch von der Temperatur T und dem Druck p. Es bleiben daher, wenn alle Bedingungen erfüllt sind, noch zwei Variable unbestimmt. Im allgemeinen wird man also sowohl die Temperatur als auch den Druck ganz beliebig wählen können; es gibt aber, wie sogleich gezeigt werden wird, spezielle Fälle, in denen Temperatur und Druck nicht mehr willkürlich sind, so daß dann zwei andere Variable, etwa Gesamtvolumen und Gesamtenergie des Systems, unbestimmt bleiben. Verfügt man willkürlich über ihre Werte, so ist dann der Gleichgewichtszustand des Systems in allen Stücken bestimmt.

§ 204. Scheiden wir nun die $\alpha\beta+2$ Variabeln, von denen der Zustand des Systems abhängt, in solche, welche nur die innere Beschaffenheit der Phasen betreffen (innere Variable) und in solche, welche nur die Gesamtmassen der Phasen bestimmen (äußere Variable). Die Anzahl der ersteren ist $(\alpha-1)\beta+2$, nämlich in jeder der β Phasen die $\alpha-1$ Verhältnisse der α in ihr enthaltenen unabhängigen Bestandteile zueinander, und außerdem Temperatur und Druck; die Anzahl der letzteren ist β, nämlich die Gesamtmassen aller Phasen. Zusammen:

$$(\alpha-1)\beta+2+\beta=\alpha\beta+2.$$

Nun enthalten die $\alpha(\beta-1)$ Gleichungen (149) nach dem dort Gesagten nur innere Variable, also bleiben nach Befriedigung dieser Gleichungen von der Gesamtzahl der inneren Variabeln noch

$$\big[(\alpha-1)\beta+2\big]-\big[\alpha(\beta-1)\big]=\alpha-\beta+2$$

als unbestimmt zurück. Diese Zahl kann nicht negativ sein; denn sonst würden die inneren Variabeln des Systems nicht ausreichen, um die Gleichungen (149) alle zu befriedigen; es muß also sein:

$$\beta \leqq \alpha+2,$$

d. h. die Zahl der Phasen kann die Zahl der unabhängigen Bestandteile höchstens um zwei übertreffen, oder: ein System von α unabhängigen Bestandteilen kann höchstens $\alpha+2$ Phasen bilden. Im Grenzfall $\beta=\alpha+2$ reicht die Anzahl der inneren Variabeln gerade aus, um die inneren

Gleichgewichtsbedingungen (149) zu erfüllen, ihre Werte sind dann im Gleichgewichtszustand vollkommen bestimmt, ganz unabhängig von den gegebenen äußeren Bedingungen. Mit jeder Phase weniger wächst dann die Zahl der noch unbestimmten inneren Variabeln um Eins.

Dieser, zuerst von Gibbs ausgesprochene, gewöhnlich als „Phasenregel" bezeichnete Satz hat besonders durch die Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom[1] eine weitgehende experimentelle Bestätigung erhalten.

§ 205. Betrachten wir zunächst den Grenzfall:

$$\beta = \alpha + 2.$$

Dann sind sämtliche innere Variable vollständig bestimmt, sie bilden einen „$(\alpha+2)$fachen Punkt". Durch Abänderung der äußeren Bedingungen, wie z. B. durch Wärmezufuhr, Kompression, weiteren Zusatz von Substanzmengen, werden nur die Gesamtmassen der Phasen, nicht aber ihre innere Beschaffenheit, einschließlich Temperatur und Druck, alteriert. Dies gilt so lange, bis etwa eine der Phasen die Masse Null annimmt und somit ganz aus dem System verschwindet.

Für $\alpha = 1$ hat man hier $\beta = 3$, d. h. ein einziger Bestandteil kann sich höchstens in drei Phasen spalten und bildet dann einen dreifachen Punkt. Ein Beispiel für diesen Fall liefert eine Substanz, die sich in drei Aggregatzuständen nebeneinander befindet, wie im vorigen Kapitel ausführlich untersucht wurde. Für Wasser ist z. B., wie § 187 gezeigt wurde, im dreifachen Punkt die Temperatur $0{,}0075°$ C., der Druck $4{,}58^{\mathrm{mm}}$ Quecksilber. Die drei Phasen brauchen aber nicht verschiedenen Aggregatzuständen anzugehören, so z. B. gibt es Substanzen, wie Schwefel, die im festen Zustand verschiedene Modifikationen bilden können. Dann stellt jede Modifikation eine besondere Phase dar, und es gilt der Satz, daß, wenn zwei Modifikationen einer Substanz mit einer dritten Phase derselben Substanz, etwa mit ihrem Dampfe, koexistieren sollen, dies nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und bei einem ganz bestimmten Druck geschehen kann.

Für $\alpha = 2$ erhält man einen vierfachen Punkt. So liefern die beiden unabhängigen Bestandteile SO_2 (schweflige Säure) und H_2O die vier koexistierenden Phasen: $SO_2 \cdot 7\,H_2O$ fest, SO_2 in H_2O gelöst flüssig, SO_2 flüssig, SO_2 gasförmig, Temperatur $12{,}1°$ C., Druck 1773^{mm} Quecksilber. Die Frage, ob SO_2 in wäßriger Lösung ein Hydrat bildet, berührt nach der Auseinandersetzung im § 198 die Bedeutung der Phasenregel in keiner Weise. Ein anderes Beispiel für zwei unabhängige Bestandteile in einem vierfachen

[1] Vgl. das Werk „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre" von Bakhuis Roozeboom, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904.

Punkt wird gebildet von einer wäßrigen Kochsalzlösung in Berührung mit festem Salz, Eis und Wasserdampf.

Ferner liefern $\alpha = 3$ unabhängige Bestandteile, wie Na_2O_4, $MgSO_4$ und H_2O, einen fünffachen Punkt, nämlich das Doppelsalz $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (Astrakanit), die beiden einfachen Salze kristallisiert, wäßrige Lösung und Wasserdampf, Temperatur $21,5°$ C., Druck etwa 10^{mm} Quecksilber.

§ 206. Nehmen wir weiter den Fall:

$$\beta = \alpha + 1,$$

d. h. die α unabhängigen Bestandteile bilden $\alpha + 1$ Phasen. Dann ist die innere Beschaffenheit aller Phasen durch eine einzige Variable vollkommen bestimmt, etwa durch die Temperatur oder durch den Druck. Dieser Fall wird gewöhnlich als der des „vollständig heterogenen“ Gleichgewichts bezeichnet.

Für $\alpha = 1$ ergibt sich hier $\beta = 2$: ein einziger unabhängiger Bestandteil in zwei Phasen, z. B. als Flüssigkeit und Dampf. Sowohl der Druck als auch die Dichtigkeit der Flüssigkeit und des Dampfes hängen allein von der Temperatur ab, wie schon im vorigen Kapitel gezeigt wurde. Hierher gehört auch die mit chemischer Zersetzung verbundene Verdampfung, insofern das System nur einen einzigen unabhängigen Bestandteil enthält, wie z. B. die Verdampfung von festem NH_4Cl (Salmiak). Solange nicht Salzsäure- oder Ammoniakdampf im Überschuß zugegen sind, entspricht jeder Temperatur T eine ganz bestimmte Dissoziationsspannung p.

Für $\alpha = 2$ wird $\beta = 3$, wie z. B., wenn eine Salzlösung zugleich mit ihrem Dampf und mit dem festen Salz in Berührung ist, oder wenn zwei nicht in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten (Äther und Wasser) sich zusammen unter ihrem gemeinsamen Dampf befinden. Dampfdruck, Dichte und Konzentration in jeder Phase sind dann Funktionen der Temperatur allein.

§ 207. Außer der Temperatur wird auch der Druck häufig als diejenige Variable angenommen, durch welche beim vollständig heterogenen Gleichgewicht die innere Beschaffenheit aller Phasen bestimmt ist, namentlich bei solchen Systemen, welche keine gasförmige Phase besitzen, den sogenannten „kondensierten“ Systemen. Denn bei diesen Systemen ist der Einfluß des Druckes auf den Zustand aller Phasen unter gewöhnlichen Umständen so gering, daß man dann ohne merklichen Fehler den Druck als gegeben und etwa gleich dem einer Atmosphäre annehmen kann. Daher liefert hierfür die Phasenregel den Satz: Ein kondensiertes System von α unabhängigen Bestandteilen kann höchstens $\alpha + 1$ Phasen bilden und ist dann in seiner inneren Beschaffenheit, einschließlich der Temperatur, vollkommen bestimmt.

Ein Beispiel für $\alpha = 1$, $\beta = 2$ ist der Schmelzpunkt einer Substanz, ein anderes Beispiel ist der sogenannte Umwandlungspunkt, falls eine Substanz in zwei allotropen Modifikationen existieren kann. Für $\alpha = 2$, $\beta = 3$ dient als Beispiel der Punkt, wo sich aus einer Salzlösung das Kryohydrat (Eis neben festem Salz) ausscheidet, oder auch, wie für Arsenbromür und Wasser, der Punkt, wo aus zwei sich berührenden flüssigen Schichten ein fester Bestandteil sich niederzuschlagen beginnt, für $\alpha = 3$, $\beta = 4$ der Punkt, wo eine Lösung zweier Salze, die fähig sind ein Doppelsalz zu bilden, sowohl mit den einfachen Salzen als auch mit dem Doppelsalz in Berührung ist, usw.

§ 208. Wenn ferner:

$$\beta = \alpha,$$

so bilden α unabhängige Bestandteile α Phasen. Dann ist die innere Beschaffenheit aller Phasen noch von zwei Variabeln abhängig, z. B. von Temperatur und Druck. Ein Beispiel für $\alpha = 1$ liefert jede Substanz in homogenem Zustand, eins für $\alpha = 2$ eine flüssige Lösung eines Salzes in Berührung mit ihrem Dampf. Durch Temperatur und Druck ist die Konzentration sowohl in der Lösung als auch im Dampf bestimmt. Häufig werden nicht Temperatur und Druck, sondern statt dessen die Konzentration der flüssigen Lösung, entweder zusammen mit der Temperatur, oder zusammen mit dem Druck, als die beiden unabhängigen Variabeln genommen. Im ersteren Falle sagt man, daß eine Lösung von beliebig gewählter Konzentration bei beliebig gewählter Temperatur einen Dampf von bestimmter Zusammensetzung und von bestimmter Spannung aussendet; im zweiten Falle sagt man, daß eine Lösung von beliebig gewählter Konzentration bei beliebig gewähltem Druck einen bestimmten Siedepunkt besitzt, bei dem ein Dampf von bestimmter Zusammensetzung abdestilliert.

Ganz entsprechende Gesetzmäßigkeiten ergeben sich, wenn die zweite Phase nicht dampfförmig, sondern fest (Salz, Eis) oder flüssig ist, wie bei zwei Flüssigkeiten, die sich nicht in allen Verhältnissen mischen. Immer hängt die innere Beschaffenheit der beiden Phasen, also im letzten Beispiel auch die Konzentrationen in den beiden übereinander geschichteten Lösungen, von zwei Variabeln ab, etwa Druck und Temperatur. Wenn in einem speziellen Fall diese Konzentrationen einander gleich werden, erhält man eine Erscheinung, die ganz analog ist dem Phänomen des kritischen Punktes bei einer homogenen Substanz (kritische Lösungstemperatur zweier Flüssigkeiten).

§ 209. Betrachten wir endlich noch kurz den Fall:

$$\beta = \alpha - 1.$$

Hier ist die Zahl der Phasen um Eins geringer als die der unabhängigen Bestandteile, und die innere Beschaffenheit aller Phasen hängt also außer von Temperatur und Druck auch von einer dritten willkürlich zu wählenden Variabeln ab. So ist z. B. $\alpha = 3$, $\beta = 2$ für eine wäßrige Lösung zweier isomorpher Substanzen (Kaliumchlorat und Thalliumchlorat) in Berührung mit einem Mischkristall, welcher als physikalisch homogener Körper eine einzige Phase darstellt. Bei Atmosphärendruck und einer bestimmten Temperatur wird je nach der Zusammensetzung des Mischkristalls die Konzentration der Lösung eine verschiedene sein, so daß man von einer „gesättigten" Lösung der beiden Substanzen von bestimmter Zusammensetzung gar nicht sprechen kann. Erst wenn außer dem Mischkristall sich noch eine zweite feste Phase, etwa ein zweiter anders beschaffener Mischkristall, aus der Lösung niederschlägt, wird die innere Beschaffenheit des Systems durch Temperatur und Druck allein bestimmt. Die experimentelle Untersuchung der Gleichgewichtszustände solcher Systeme kann auch umgekehrt dazu dienen, um an der Hand der Phasenregel zu entscheiden, ob ein aus einer wäßrigen Lösung zweier Stoffe erhaltener fester Niederschlag der beiden Stoffe eine einzige Phase, also z. B. einen Mischkristall von veränderlicher Konzentration bildet, oder ob die beiden Stoffe in zwei räumlich aneinandergrenzenden Phasen anzunehmen sind. Denn offenbar trifft die zweite oder die erste Annahme zu, je nachdem die Konzentration der angrenzenden wäßrigen Lösung bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck eine ganz bestimmte ist oder nicht.

§ 210. Wenn die Ausdrücke der Funktionen Φ', Φ'', ... für jede einzelne Phase bekannt sind, so kann man aus den Gleichungen (149) unmittelbar alle Einzelheiten eines Gleichgewichtszustandes des Systems entnehmen. Jenes ist aber im allgemeinen durchaus nicht der Fall; wenigstens läßt sich über die Abhängigkeit jener Funktionen von den Massen der in den einzelnen Phasen enthaltenen Bestandteile im allgemeinen nur das aussagen, was schon oben (§ 201) hervorgehoben wurde, daß sie nämlich homogen und vom ersten Grade sind. Was dagegen ihre Abhängigkeit von Temperatur und Druck betrifft, so ist diese insofern bekannt, als sich, wie wir in § 152a, Gleichung (79b), gesehen haben, die Differentialquotienten der charakteristischen Funktion Φ nach p und T auf meßbare Größen zurückführen lassen, und dieser Umstand gestattet weitgehende Schlüsse zu ziehen in bezug auf die Abhängigkeit des Gleichgewichts von Druck und Temperatur (§ 211).

Wenn es sich darum handelt, die charakteristische Funktion Φ mit Hilfe physikalischer Messungen als Funktion aller unabhängigen Variabeln direkt darzustellen, so geht man am zweckmäßigsten aus von dem in

Gleichung (75) gegebenen Zusammenhang von Φ mit der Entropie S und der Gibbsschen Wärmefunktion $W = U + pV$ (§ 100):

$$\Phi = S - \frac{W}{T}. \tag{150}$$

In dieser Gleichung kann man sowohl W als auch S durch Wärmemessungen bestimmen. Denn wenn C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck bezeichnet, so ist nach (26):

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p. \tag{150a}$$

Andrerseits ist nach (84a):

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \tag{150b}$$

Folglich kann man statt (150) schreiben:

$$\Phi = \int \frac{C_p}{T}\,dT - \frac{1}{T}\int C_p\,dT. \tag{150c}$$

Die beiden Integrationen sind bei konstantem Druck p auszuführen. Die Auffindung der charakteristischen Funktion Φ und somit aller thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems ist hierdurch zurückgeführt auf die Messung der Wärmekapazität C_p des Systems für alle Werte von T und p. Doch müssen noch die bei der Integration auftretenden additiven Konstanten beachtet werden. Dieselben können noch von p und außerdem von der chemischen Zusammensetzung des Systems abhängen. Die Abhängigkeit von p ergibt sich nach der ersten Gleichung (79b) durch eine Messung des Volumens V, die von der chemischen Zusammensetzung kann im allgemeinen nur aus der Messung solcher Vorgänge erschlossen werden, die mit chemischen Zustandsänderungen verbunden sind.

Schließlich bleibt in dem Ausdruck von Φ noch ein additives Glied von der Form $a + \frac{b}{T}$ ganz willkürlich wählbar. (Vgl. oben § 152b.)

§ 211. Die durch die Gleichungen (79b) ausgedrückte Abhängigkeit der charakteristischen Funktion Φ von T und p wollen wir nun benutzen, um ein allgemeines Gesetz aufzustellen für den Einfluß der Temperatur und des Druckes auf das thermodynamische Gleichgewicht.

Zu diesem Zweck wollen wir im folgenden unterscheiden zwischen zwei verschiedenartigen unendlich kleinen Zustandsänderungen. Das Zeichen δ

soll sich, ganz wie bisher, auf irgend eine virtuelle, mit den gegebenen äußeren Bedingungen verträgliche, und daher den Gleichungen (148) entsprechende Änderung der Massen M_1', M_2', M_1'',... M_α^β beziehen, wobei außerdem Temperatur und Druck konstant bleiben, d. h. $\delta T = 0$ und $\delta p = 0$. Den Gleichgewichtsbedingungen (149) braucht der so variierte Zustand nicht zu genügen. Dagegen soll sich das Zeichen d auf eine wirklich vorgenommene Veränderung, nämlich auf einen dem ursprünglichen unendlich nahe gelegenen zweiten Gleichgewichtszustand beziehen, bei dem auch alle äußeren Bedingungen, einschließlich Temperatur und Druck, in von vornherein willkürlicher Weise geändert sein können.

Es handelt sich nun darum, auch für den zweiten Zustand die Bedingungen des Gleichgewichts festzustellen und sie mit den für den ursprünglichen Zustand gültigen zu vergleichen. Zunächst haben wir für den letzteren als Bedingung des Gleichgewichts, wie oben:

$$\delta\Phi = 0.$$

Sodann für den zweiten Zustand:

$$\delta(\Phi + d\Phi) = 0,$$

daraus:

$$\delta d\Phi = 0. \tag{151}$$

Nun ist:

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial T}\,dT + \frac{\partial\Phi}{\partial p}\,dp + \sum^{\beta} \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\,dM_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}\,dM_2' + \dots,$$

wobei das Zeichen $\sum$ die Summierung über alle β Phasen des Systems bedeuten soll, während die Summierung über die α unabhängigen Bestandteile einer einzelnen Phase besonders ausgeschrieben ist. Oder nach (79b):

$$d\Phi = \frac{U + pV}{T^2}\,dT - \frac{V}{T}\,dp + \sum^{\beta} \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\,dM_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}\,dM_2' + \dots$$

Folglich geht die Gleichgewichtsbedingung (151) über in:

$$\frac{\delta U + p\,\delta V}{T^2}\,dT - \frac{\delta V}{T}\,dp + \sum^{\beta} dM_1'\,\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} + dM_2'\,\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} + \dots = 0. \tag{152}$$

Es fallen nämlich alle von der Variation der Differentiale dT, dp, dM'_1, $dM'_2, \dots$ herrührenden Glieder weg: die ersten beiden, weil $\delta T = 0$ und $\delta p = 0$, alle übrigen, weil in der Gesamtsumme:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1}\,\delta dM'_1 + \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_2}\,\delta dM'_2 + \dots \\
+\;&\frac{\partial \Phi''}{\partial M''_1}\,\delta dM''_1 + \frac{\partial \Phi''}{\partial M''_2}\,\delta dM''_2 + \dots \\
+\;&\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\
+\;&\frac{\partial \Phi^\beta}{\partial M^\beta_1}\,\delta dM^\beta_1 + \frac{\partial \Phi^\beta}{\partial M^\beta_2}\,\delta dM^\beta_2 + \dots
\end{aligned}$$

jede Vertikalkolumne für sich verschwindet. Denn z. B. für die erste Kolumne ist nach (149):

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} = \frac{\partial \Phi''}{\partial M''_1} = \dots = \frac{\partial \Phi^\beta}{\partial M^\beta_1}$$

und außerdem ist nach (148):

$$\begin{aligned}
&\delta dM'_1 + \delta dM''_1 + \dots + \delta dM^\beta_1 \\
&\qquad = d(dM'_1 + dM''_1 + \dots + dM^\beta_1) = 0.
\end{aligned}$$

Nun bedeutet weiter $\delta U + p\,\delta V$ nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie die bei der virtuellen Zustandsänderung δ dem System von außen zugeführte Wärme Q, also läßt sich die Gleichung (152) auch schreiben:

$$\frac{Q}{T^2}\,dT - \frac{\delta V}{T}\,dp + \sum^{\beta} dM'_1\,\delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} + dM'_2\,\delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_2} + \dots = 0. \tag{153}$$

Hierin ist das Gesetz der Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur, Druck und von den Massen der unabhängigen Bestandteile des Systems ausgesprochen. Man ersieht daraus zunächst, daß der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht wesentlich abhängt von der Wärmetönung, welche bei einer virtuellen isotherm-isobaren Zustandsänderung eintritt. Ist diese gleich Null, so fällt das Glied mit dT fort, und eine Änderung der Temperatur führt gar keine Störung des Gleichgewichts herbei; wechselt Q das Vorzeichen, so wechselt auch der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht sein Vorzeichen. Ganz Ähnliches gilt in bezug auf den Einfluß des Druckes, welcher seinerseits wesentlich durch die Volumenänderung δV bedingt ist, die durch eine virtuelle isotherm-isobare Zustandsänderung hervorgerufen wird.

§ 212. Die Gleichung (153) soll nun auf einige spezielle Fälle angewendet werden, zunächst auf solche des vollständig heterogenen Gleichgewichts, welche nach § 206 charakterisiert werden durch die Beziehung:

$$\beta = \alpha + 1.$$

Die innere Beschaffenheit aller Phasen, einschließlich des Druckes, ist hier durch die Temperatur allein bestimmt; daher bringt z. B. eine isotherme unendlich langsame Kompression des Systems nur in den Gesamtmassen der Phasen, nicht aber in deren Zusammensetzung, und auch nicht im Druck, eine Änderung hervor. Eine derartige Änderung nun, die also in diesem speziellen Falle zu einem neuen Gleichgewichtszustand führt, wollen wir als virtuelle Zustandsänderung δ wählen. Dann bleibt außer der Temperatur und dem Druck auch die innere Beschaffenheit aller Phasen unvariiert, und die Variationen der Funktionen $\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'}, \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'}, \dots$ werden alle gleich Null, da diese Größen nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen abhängen. Dadurch geht die Gleichung (153) über in:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T \cdot \delta V}, \tag{154}$$

d. h. die durch eine virtuelle Zustandsänderung, bei der die innere Beschaffenheit aller Phasen ungeändert bleibt, bedingte Wärmetönung, dividiert durch die entsprechende Volumenänderung des Systems und durch die absolute Temperatur, ergibt die Änderung des Gleichgewichtsdrucks mit der Temperatur. Ist Wärmezufuhr von außen mit Volumenvergrößerung des Systems verbunden, wie bei der Verdampfung, so steigt der Gleichgewichtsdruck mit der Temperatur, im entgegengesetzten Fall, wie beim Schmelzen des Eises, sinkt er mit steigender Temperatur.

§ 213. Für einen einzigen unabhängigen Bestandteil: $\alpha = 1$, also $\beta = 2$, führt die letzte Gleichung unmittelbar zu den im vorigen Kapitel ausführlich behandelten Gesetzen der Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationswärme. Bildet z. B. die Flüssigkeit die erste Phase, der Dampf die zweite, und bezeichnet r die Verdampfungswärme der Masseneinheit, so ist:

$$Q = r\delta M''$$
$$\delta V = (v'' - v')\delta M'',$$

worin v' und v'' die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf, $\delta M''$ die bei einer virtuellen isotherm-isobaren Zustandsänderung gebildete Menge Dampf bedeutet. Mithin aus (154):

$$r = T\,\frac{dp}{dT}(v'' - v')$$

identisch mit der Gleichung (111).

Selbstverständlich sind hier auch Fälle chemischer Umsetzungen mit einbegriffen, insofern das System einen einzigen unabhängigen Bestandteil in zwei Phasen enthält, wie z. B. die zuerst von Horstmann daraufhin untersuchte Verdampfung von Salmiak, wobei Zersetzung in Salzsäure- und Ammoniakdampf stattfindet (§ 206), oder die Verdampfung von karbaminsaurem Ammoniak, wobei Zersetzung in Ammoniak und Kohlensäure eintritt. Dann bedeutet in der letzten Gleichung r die Dissoziationswärme, p die allein von der Temperatur abhängige Dissoziationsspannung.

§ 214. Wir wollen das vollständig heterogene Gleichgewicht auch noch für zwei unabhängige Bestandteile betrachten:

$$\alpha = 2 \qquad \beta = 3,$$

z. B. Wasser (Index 1) und ein Salz (Index 2) in drei Phasen, von denen die erste eine flüssige Lösung (Masse des Wassers M_1', des Salzes M_2'), die zweite Wasserdampf (Masse M_1''), die dritte festes Salz (Masse M_2''') sein möge. Dann ist für eine virtuelle Zustandsänderung:

$$\delta M_1' + \delta M_1'' = 0 \qquad \text{und} \qquad \delta M_2' + \delta M_2''' = 0.$$

Nach der Phasenregel ist sowohl die Konzentration der Lösung:

$$\frac{M_2'}{M_1'} = c,$$

als auch der Dampfdruck p Funktion der Temperatur T allein, und nach Gleichung (154) ist die während einer unendlich kleinen virtuellen Zustandsänderung, bei der T, p und c ungeändert bleiben, von außen zugeführte Wärme:

$$Q = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \delta V. \tag{155}$$

Wir lassen nun die virtuelle Zustandsänderung darin bestehen, daß eine unendlich kleine Wassermenge:

$$\delta M_1'' = -\delta M_1'$$

aus der Lösung verdampft. Dann fällt gleichzeitig, da außer T und p auch die Konzentration c unvariiert bleibt, die Salzmenge:

$$\delta M_2''' = -\delta M_2' = -c\delta M_1' = c\delta M_1''$$

aus der Lösung aus, und die Variationen aller Massen sind auf $\delta M_1''$ zurückgeführt.

Das Gesamtvolumen des Systems:

$$V = v'(M_1' + M_2') + v''M_1'' + v'''M_2''',$$

worin v', v'' und v''' die spezifischen Volumina der drei Phasen bedeuten, wird bei der Variation vergrößert um:

$$\delta V = v'(\delta M_1' + \delta M_2') + v''\delta M_1'' + v'''\delta M_2'''$$

$$\delta V = [(v'' + cv''') - (1 + c)v']\delta M_1''. \tag{156}$$

Nennen wir nun r die Wärmemenge, welche dem System von außen zuzuführen ist, damit bei konstanter Temperatur, Druck und Konzentration die Masseneinheit Wasser aus der Lösung verdampft und gleichzeitig die entsprechende Menge Salz ausscheidet, so ist in (155) zu setzen:

$$Q = r\delta M_1''$$

und wir erhalten:

$$r = T\frac{dp}{dT}(v'' + cv''' - (1 + c)v').$$

Eine in manchen Fällen gut brauchbare Annäherungsformel erhält man, wenn man die spezifischen Volumina der Lösung v' und des festen Salzes v''' gegen das des Dampfes v'' vernachlässigt und außerdem für letzteren den idealen Gaszustand voraussetzt. Dann ist nach (14):

$$v'' = \frac{R}{m}\frac{T}{p}$$

(R Gaskonstante, m Molekulargewicht des Dampfes)

und es wird:

$$r = \frac{R}{m}T^2\frac{d\log p}{dT}. \tag{157}$$

§ 215. r ist zugleich auch umgekehrt die Wärmemenge, welche nach außen abgegeben wird, wenn sich die Masseneinheit Wasserdampf mit der dazu erforderlichen Menge festem Salz bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zu gesättigter Lösung vereinigt.

Statt die Vereinigung direkt vorzunehmen, kann man auch die Masseneinheit Wasserdampf zunächst isoliert zu reinem Wasser kondensieren, und dann das feste Salz im flüssigen Wasser auflösen. Nach dem ersten

Hauptsatz der Wärmetheorie ist, wenn in beiden Fällen der Anfangszustand und der Endzustand des Systems derselbe ist, auch die Summe der vom System im ganzen abgegebenen Wärme und Arbeit in beiden Fällen die gleiche, und aus dieser Beziehung läßt sich die Lösungswärme des festen Salzes im flüssigen Wasser berechnen wie folgt.

Im ersten Falle (direkte Vereinigung von Wasserdampf und festem Salz) haben wir für die bei der Kondensation nach außen abgegebene Wärme: r, für die nach außen abgegebene Arbeit: $-p\,\frac{\delta V}{\delta M_1''}$, also für die Summe beider, nach (157) und (156), mit den schon benutzten Annäherungen:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p}{dT} - pv''. \tag{158}$$

Berechnen wir jene Summe nun auch für den zweiten Fall. Zunächst ist zu bemerken, daß der Wasserdampf über der Lösung im allgemeinen nicht denselben Druck besitzen wird wie über reinem Wasser bei derselben Temperatur, sondern einen anderen, und zwar keinesfalls einen größeren, sondern einen kleineren, weil sonst der Dampf über der Lösung übersättigt wäre. Bezeichnen wir also den Druck des bei der Temperatur T gesättigten Wasserdampfes über reinem Wasser mit p_0, so ist $p < p_0$.

Wir bringen nun zunächst die Masseneinheit Wasserdampf vom Drucke p und dem Volumen v'' durch isotherme Kompression auf den Druck p_0 mit dem spezifischen Volumen v_0'', und somit in den Zustand der Sättigung. Dabei wird positive Wärme und negative Arbeit nach außen abgegeben. Die Summe beider Beträge, welche zugleich die Abnahme der Energie des Dampfes angibt, ist gleich Null, wenn wir wieder annehmen, daß der Dampf sich wie ein ideales Gas verhält, daß also seine Energie bei konstant gehaltener Temperatur ungeändert bleibt. Hierauf kondensieren wir den Wasserdampf vom Volumen v_0'' bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p_0 zu reinem Wasser. Die Summe der hierbei nach außen abgegebenen Wärme und Arbeit ergibt sich mit Hilfe der Gleichung (112) zu:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p_0}{dT} - p_0 v_0''. \tag{159}$$

Um weiter das flüssige Wasser vom Drucke p_0 wieder auf den Druck p zu bringen, sind keine merklichen äußeren Wirkungen erforderlich.

Endlich lösen wir in der so erhaltenen Masseneinheit von flüssigem Wasser bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p so viel Salz auf, als zur Sättigung der Lösung dient, und erhalten dabei als Summe der

nach außen abgegebenen Wärme und Arbeit einfach die Lösungswärme:

$$\lambda, \tag{160}$$

da der Betrag der äußeren Arbeit ganz zu vernachlässigen ist. Die Summe der Ausdrücke (159) und (160) ist nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie gleich dem Ausdruck (158). Wir haben daher:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p_0}{dT} - p_0 v_0'' + \lambda = \frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p}{dT} - p v''$$

oder, wenn das Boylesche Gesetz: $p_0 v_0'' = p v''$ benutzt wird:

$$\lambda = \frac{R}{m} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_0}. \tag{161}$$

Diese zuerst von Kirchhoff aufgestellte Formel ergibt also die Wärmetönung (abgegebene Wärme) bei der Auflösung von so viel Salz in 1 g reinem Wasser, als zur Sättigung der entstehenden Lösung erforderlich ist.

Um λ in Kalorien auszudrücken, hat man die Gaskonstante R noch mit dem mechanischen Wärmeäquivalent zu dividieren, also nach (34) an Stelle von R $1{,}985$ zu setzen. Dies ergibt mit $m = 18$:

$$\lambda = 0{,}11 \; T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_0} \; \text{cal.}$$

Hierbei ist noch besonders zu beachten, daß p, der Dampfdruck über der mit Salz gesättigten Lösung, insofern Funktion der Temperatur allein ist, als auch die Konzentration c der gesättigten Lösung sich mit der Temperatur in bestimmter Weise ändert.

Die im Laufe der Rechnung vorgenommenen Vernachlässigungen lassen sich im Bedarfsfalle ohne Schwierigkeit an den einzelnen Stellen verbessern.

§ 216. Wir gehen nun zur Behandlung des wichtigen Falles über, daß zwei unabhängige Bestandteile (1) und (2) sich in zwei Phasen befinden:

$$\alpha = 2 \qquad \beta = 2$$

und entwickeln zunächst die Gleichgewichtsbedingungen unter der allgemeinsten Voraussetzung, daß beide Bestandteile in beiden Phasen mit merklichen Mengen enthalten sind, nämlich in der ersten Phase mit den Massen M_1' und M_2', in der zweiten Phase mit den Massen M_1'' und M_2''.

Die inneren Variabeln des Systems sind außer der Temperatur und dem Druck die Konzentrationen des zweiten Bestandteils in beiden Phasen:

$$c' = \frac{M_2'}{M_1'} \quad \text{und} \quad c'' = \frac{M_2''}{M_1''}, \tag{162}$$

und nach der Phasenregel sind von den vier Variabeln T, p, c', c'' zwei willkürlich, die andern dadurch bestimmt.

Bei irgend einer mit den äußeren Bedingungen vorgenommenen Änderung ergibt sich nach (153) folgendes Gesetz für die Verschiebung des Gleichgewichts:

$$\tag{163} \begin{aligned} \frac{Q}{T^2}\,dT - \frac{\delta V}{T}\,dp + dM_1'\,\delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} + dM_2'\,\delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \\ + dM_1''\,\delta\frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} + dM_2''\,\delta\frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} = 0. \end{aligned}$$

Hierin ist für die erste Phase:

$$\tag{164} \left\{ \begin{aligned} \delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} &= \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2}\,\delta M_1' + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'\,\partial M_2'}\,\delta M_2' \\ \delta\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} &= \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'\,\partial M_2'}\,\delta M_1' + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2}\,\delta M_2'. \end{aligned} \right.$$

Zwischen den Abgeleiteten von Φ' nach M_1' und M_2' bestehen gewisse einfache Beziehungen. Da nämlich nach (144):

$$\Phi' = M_1'\,\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} + M_2'\,\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'},$$

so folgt durch partielle Differentiation nach M_1' und nach M_2':

$$\begin{aligned} 0 &= M_1'\,\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} + M_2'\,\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'\,\partial M_2'} \\ 0 &= M_1'\,\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'\,\partial M_2'} + M_2'\,\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'}. \end{aligned}$$

Setzen wir also zur Abkürzung:

$$\tag{165} M_1'\,\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'\,\partial M_2'} = \varphi',$$

eine Größe, die nur von der inneren Beschaffenheit der ersten Phase, also von T, p und c', nicht aber von den Massen M_1' und M_2' einzeln abhängt, so ergibt sich:

$$\tag{166} \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'\,\partial M_2'} &= \frac{\varphi'}{M_1'} \\ \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} &= -\frac{M_2'}{M_1'^2}\varphi' \\ \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2} &= -\frac{\varphi'}{M_2'}. \end{aligned} \right.$$

Ganz dieselben Gleichungen gelten, bei Einführung der entsprechenden Größe:

$$\varphi'' = M_1'' \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \, \partial M_2''},$$

für die zweite Phase.

§ 217. Von den beiden Größen φ' und φ'' läßt sich von vornherein nur über das Vorzeichen etwas aussagen. Denn nach § 147 ist im stabilen Gleichgewicht Φ ein Maximum, sofern man nur Vorgänge bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in Betracht zieht, d. h.

$$\delta^2 \Phi < 0. \tag{167}$$

Nun ist

$$\Phi = \Phi' + \Phi'',$$

also:

$$\delta\Phi = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \, \delta M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \, \delta M_2' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} \, \delta M_1'' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} \, \delta M_2''$$

und durch abermalige Variation, wenn $\delta\Phi = 0$

$$\begin{aligned} \delta^2 \Phi = {} & \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} \, \delta M_1'^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \, \partial M_2'} \, \delta M_1' \, \delta M_2' + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2} \, \delta M_2'^2 \\ & + \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1''^2} \, \delta M_1''^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \, \partial M_2''} \, \delta M_1'' \, \delta M_2'' + \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_2''^2} \, \delta M_2''^2 . \end{aligned}$$

Führt man hierin nach (165) die Größen φ' und φ'' ein, so ergibt sich:

$$\delta^2 \Phi = -M_2' \varphi' \left(\frac{\delta M_1'}{M_1'} - \frac{\delta M_2'}{M_2'} \right)^2 - M_2'' \varphi'' \left(\frac{\delta M_1''}{M_1''} - \frac{\delta M_2''}{M_2''} \right)^2 ,$$

und diese Beziehung zeigt, daß die Ungleichung (167) stets und nur dann erfüllt wird, wenn φ' und φ'' beide p o s i t i v sind.

§ 218. Im ganzen sind in dem betrachteten System zwei Arten von virtuellen isotherm-isobaren Zustandsänderungen möglich, indem entweder der erste oder der zweite Bestandteil aus der ersten in die zweite Phase übergeht. Für die erste Änderung haben wir:

$$\delta M_1' = -\delta M_1'' \qquad \delta M_2' = \delta M_2'' = 0. \tag{168}$$

für die zweite:

$$\delta M_1' = \delta M_1'' = 0 \qquad \delta M_2' = -\delta M_2''.$$

Wir wollen die dem System zugeführte Wärme Q und die Volumenänderung δV des Systems in dem ersten und in dem zweiten Falle durch die Indizes 1 und 2 unterscheiden; dann reduziert sich für den ersten Fall das für eine Verschiebung des Gleichgewichts gültige Gesetz durch Kombination von (163), (164), (168), (166) und (162) auf folgende Form:

$$\frac{Q_1}{T^2}\,dT - \frac{\delta_1 V}{T}\,dp - \delta M_1''\,(\varphi'\,dc' - \varphi''\,dc'') = 0.$$

Führen wir noch zur Abkürzung die bestimmten endlichen Größen ein:

$$r_1 = \frac{Q_1}{\delta M_1''}, \qquad v_1 = \frac{\delta_1 V}{\delta M_1''}, \tag{169}$$

d. h. das Verhältnis der von außen zugeführten Wärme bzw. der Volumenänderung des Systems zu der aus der ersten in die zweite Phase übergehenden Masse des ersten Bestandteils, so ergibt sich:

$$\frac{r_1}{T^2}\,dT - \frac{v_1}{T}\,dp - \varphi'\,dc' + \varphi''\,dc'' = 0. \tag{170}$$

Auf ganz demselben Wege findet man für den Übergang des zweiten Bestandteils aus der ersten in die zweite Phase, in entsprechender Bezeichnung:

$$\frac{r_2}{T^2}\,dT - \frac{v_2}{T}\,dp + \phi'\,\frac{dc'}{c'} - \phi''\,\frac{dc''}{c''} = 0. \tag{171}$$

Durch diese beiden Gleichungen sind bei irgend einer Verschiebung des Gleichgewichts die vier Differentiale dT, dp, dc', dc'' entsprechend der Phasenregel aneinander geknüpft.

§ 219. Um eine Anwendung dieser Gesetze zu geben, betrachten wir ein System, welches besteht aus dem Gemisch zweier Komponenten (z. B. Wasser und Alkohol) in einer flüssigen, der ersten, und einer dampfförmigen, der zweiten Phase. Dann sind nach der Phasenregel von den vier Variabeln T, p, c', c'' zwei bestimmt durch die beiden übrigen.

Läßt man also bei k o n s t a n t e m Druck ($dp = 0$) das flüssige Gemisch durch gehörige Wärmezuführung unendlich langsam verdampfen, so sind bei jeder Temperatur die Konzentrationen in beiden Phasen vollständig bestimmt, und zwar ändern sich bei fortschreitender Wärmezufuhr und der damit verbundenen Temperaturerhöhung ($dT > 0$) die Konzentrationen c und c' in folgender Weise:

$$\frac{dc'}{c'} = \frac{r_1 + c'' r_2}{c' - c''} \cdot \frac{dT}{T^2 \phi'} \tag{172}$$

$$\frac{dc''}{c''} = \frac{r_1 + c' r_2}{c' - c''} \cdot \frac{dT}{T^2 \phi''}. \tag{173}$$

Hieraus ergibt sich zunächst, daß die Konzentrationen c' und c'' sich stets in demselben Sinne ändern. Denn nicht nur ϕ' und ϕ'' (vgl. § 217), sondern auch r_1 und r_2, die Verdampfungswärmen der beiden Komponenten, sind wesentlich positiv.

Wir wollen nun weiter annehmen, daß $c'' > c'$, was keine Beschränkung der Allgemeinheit bedeutet, da man stets die Ziffer 1 auf diejenige Komponente (z. B. Wasser) beziehen kann, die in der eingestrichenen Phase (Flüssigkeit) mit höherem Prozentgehalt vertreten ist als in der zweigestrichenen Phase (Dampf), und die Ziffer 2 auf diejenige Komponente (z. B. Alkohol), die in der zweigestrichenen Phase mit höherem Prozentgehalt vertreten ist als in der eingestrichenen, und die wir die „flüchtigere" Komponente nennen wollen. Dann lehren die letzten Gleichungen, daß bei eintretender Temperaturerhöhung die Konzentration der flüchtigeren Komponente in beiden Phasen gleichzeitig abnimmt, also daß z. B. bei fortschreitender Destillation einer Mischung von Wasser und Alkohol sowohl das Destillat als auch der Rückstand mit steigender Temperatur immer alkoholärmer wird. Dieses Resultat kommt natürlich dadurch zustande, daß das Verhältnis der in irgend einem Augenblicke verdampfenden Alkoholmenge zu der gleichzeitig verdampfenden Wassermenge größer ist als c', aber kleiner ist als c''. Durch ersteren Umstand wird bedingt, daß die Flüssigkeit alkoholärmer wird ($dc' < 0$), durch den zweiten Umstand, daß der Dampf alkoholärmer wird ($dc'' < 0$).

Bei gehöriger Fortsetzung dieses isobaren Verdampfungsprozesses können zwei Fälle eintreten, je nachdem die Konzentration c', welche ja zwischen 0 und c'' liegt, schließlich mit dem Werte Null oder mit c'' zusammenfällt. Im ersten Fall, für $c' = 0$, ist schließlich die flüchtigere Komponente ganz in die zweite Phase übergegangen, und man erhält in der ersten Phase die weniger flüchtige Komponente mit jedem beliebigen Grade von Reinheit. Das trifft z. B. zu bei Wasser und Äthylalkohol. Im zweiten Fall aber wird bei einer bestimmten Temperatur $c' = c''$. Dann ändert sich, wie man aus den letzten beiden Gleichungen erkennt, der Siedepunkt T nicht mehr mit der Konzentration, d. h. die weitere Verdampfung erfolgt ohne Temperaturerhöhung, und das Gemisch siedet konstant, Destillat und Rückstand weisen dauernd dieselbe prozentische Zusammensetzung auf, z. B. für Wasser und Ameisensäure bei etwa 80% Säuregehalt (etwas verschieden je nach der Größe des angewandten Druckes).

Für dieses spezielle Mischungsverhältnis ist also die Siedetemperatur T ein Maximum: $\frac{dT}{dc'} = 0$. Eine jede Lösung von Ameisensäure in Wasser nähert sich daher bei steigender Siedetemperatur, d. h. bei fortgesetzter

Destillation diesem bestimmten Mischungsverhältnis immer mehr an, sei es, daß man ursprünglich von größerem oder von kleinerem Säuregehalt c' der Flüssigkeit ausgeht. Da die Konzentrationen in beiden Phasen sich in demselben Sinne ändern, so zeigen dieselben stets beide übereinstimmend entweder größeren oder kleineren Säuregehalt als 80%. Im ersten Fall nimmt bei fortschreitender Verdampfung der Säuregehalt in beiden Phasen ab, im zweiten zu. Folglich ist nach (172) und (173) im ersten Fall die Säure der flüchtigere Bestandteil ($c'' > c'$), d. h. der Dampf säurereicher als die Flüssigkeit. Im zweiten Fall (Säuregehalt kleiner als 80%) ist das Wasser der flüchtigere Bestandteil ($c' > c''$), d. h. die Flüssigkeit säurereicher als der Dampf; bei Steigerung der Temperatur werden dann beide Phasen säurereicher, bis wieder der Säuregehalt 80% erreicht ist.

Die Gleichung $\dfrac{dT}{dc'} = 0$ wird auch erfüllt, wenn die Siedetemperatur in bezug auf die Konzentration ein M i n i m u m aufweist, wie z. B. bei einer Mischung von Wasser und Propylalkohol. Dann ist nach Gleichung (172) ebenfalls $c' = c''$, d. h. das Gemisch siedet ebenfalls konstant. Aber dieses Mischungsverhältnis ist insofern labil, als bei der geringsten Änderung der Konzentrationen, nach der einen oder nach der anderen Seite, die fortgesetzte Destillation eine Steigerung des Konzentrationsunterschiedes der beiden Phasen herbeiführt. Denn da mit der Destillation eine Temperaturerhöhung verbunden ist, so entfernt sich die Siedetemperatur von ihrem Minimalwert, und dementsprechend die Konzentrationen von der Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches.

§ 219a. Nimmt man dagegen die Verdampfung des betrachteten Flüssigkeitsgemisches bei k o n s t a n t e r T e m p e r a t u r ($dT = 0$) vor, durch allmähliche Vergrößerung des Volumens, so ändern sich mit abnehmendem Druck ($dp < 0$) die Konzentrationen nach (170) und (171) in folgender Weise:

$$\frac{dc'}{c'} = \frac{v_1 + c''v_2}{c'' - c'} \cdot \frac{dp}{T\varphi'},$$
$$\frac{dc''}{c''} = \frac{v_1 + c'v_2}{c'' - c'} \cdot \frac{dp}{T\varphi''}.$$

Auch hier ändern sich also die beiden Konzentrationen c' und c'' gleichzeitig in demselben Sinne, da außer φ' und φ'' auch v_1 und v_2, die Volumenänderungen bei der Verdampfung der beiden Komponenten, wesentlich positiv sind. Wenn wieder wie nach unserer im vorigen Paragraphen eingeführten Festsetzung $c'' > c'$, so wird bei fortschreitender Verdampfung und der damit verbundenen Druckabnahme sowohl die Flüssigkeit als auch

der Dampf stets ärmer an dem flüchtigeren Bestandteil, bis schließlich entweder dieser Bestandteil ganz aus der flüssigen Phase verschwindet ($c' = 0$), oder diejenige Zusammensetzung der Mischung erreicht wird ($c' = c''$), bei der die fortgesetzte Verdampfung keine Druckänderung und keine Konzentrationsänderung mehr hervorbringt. Diese Verhältnisse entsprechen also ganz denen bei der Verdampfung unter konstantem Druck.

§ 219b. Die Gleichungen (172) und (173) gelten natürlich auch, wenn die zweite Phase flüssig oder fest ist, z. B. für den Gefrierpunkt einer Metalllegierung (Wismut und Blei). Daraus ergibt sich u. a., daß die Erstarrungstemperatur einer flüssigen Legierung steigt, wenn die flüssige Legierung (eingestrichene Phase) mit demjenigen Bestandteil (2) angereichert wird, der vorwiegend ausfriert. Denn da nach der Annahme $c'' > c'$, und da r_1 und r_2 beide negativ, so ist $\frac{dT}{dc'} > 0$. Nach demselben Satze steigt auch die Gefriertemperatur einer wäßrigen Salzlösung, aus der reines Eis ausfriert, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird. Im Grenzfall, wenn die Erstarrungstemperatur sich mit der Konzentration nicht ändert $\left(\frac{dT}{dc'} = 0\right)$, ist $c'' = c'$, d. h. die Legierung friert ohne Konzentrationsänderung aus (Eutektische Legierung).

§ 220. Bei den weiteren Anwendungen wollen wir uns auf den speziellen Fall beschränken, daß der zweite Bestandteil nur in der ersten Phase vorhanden ist:

$$c'' = 0, \quad \text{und daher auch} \quad dc'' = 0. \tag{174}$$

Den ersten Bestandteil, welcher in der ersten Phase mit dem zweiten gemischt, in der zweiten Phase rein enthalten ist, wollen wir hier als das „Lösungsmittel", den zweiten als den „gelösten Stoff" bezeichnen. (Vgl. dagegen unten § 249.) Dann fällt die Gleichung (171) ganz fort, und von (170) bleibt übrig:

$$\frac{r}{T^2}\, dT - \frac{v}{T}\, dp - \varphi\, dc = 0, \tag{175}$$

wenn wir der Einfachheit halber bei r_1 und v_1 den Index 1, und bei φ' und c' den Strich fortlassen.

Nehmen wir zunächst eine Lösung eines nichtflüchtigen Salzes in Berührung mit dem Dampf des Lösungsmittels. Wir wollen die Gleichung (175) nach drei Richtungen betrachten, je nachdem wir die Konzentration c der Lösung, die Temperatur T oder den Druck p konstant halten, und die Abhängigkeit der beiden übrigen Größen voneinander betrachten.

§ 221. Konstante Konzentration. $dc = 0$.

Die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur ist nach (175):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c = \frac{r}{T \cdot v}. \tag{176}$$

Hierbei kann man r kurz bezeichnen als die Verdampfungswärme der Lösung. Faßt man sie nicht, wie in (169) gefordert wird, als Verhältnis zweier unendlich kleiner Größen auf, sondern bezieht sie auf die Masseneinheit des Lösungsmittels, so muß man sich die Menge der Lösung so groß denken, daß ihre Konzentration durch den Austritt der Masseneinheit des Lösungsmittels nicht merklich geändert wird. v kann man gewöhnlich einfach gleich dem Volumen der Masseneinheit des Dampfes setzen. Nimmt man außerdem für diesen das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz als gültig an, so ergibt sich:

$$v = \frac{R}{m}\frac{T}{p} \tag{177}$$

und aus der letzten Gleichung:

$$r = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_c.$$

r ist zugleich auch umgekehrt die Wärmemenge, welche nach außen abgegeben wird, wenn sich die Masseneinheit des dampfförmigen Lösungsmittels bei konstantem T und p mit einer großen Quantität der Lösung von der Konzentration c vereinigt.

Statt die Vereinigung direkt vorzunehmen, kann man auch die Masseneinheit Dampf zunächst isoliert zum flüssigen reinen Lösungsmittel kondensieren und dann damit die Lösung verdünnen. Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie ist, wenn in beiden Fällen der Anfangszustand und der Endzustand des Systems derselbe ist, auch die Summe der vom System im ganzen abgegebenen Wärme und Arbeit in beiden Fällen die gleiche, und aus dieser Überlegung läßt sich die „Verdünnungswärme“ der Lösung in folgender Weise ableiten.

Im ersten Fall haben wir für die Summe der nach außen abgegebenen Wärme und Arbeit:

$$r - pv = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_c - pv.$$

Im zweiten Falle haben wir, wenn wir genau ebenso verfahren, wie in § 215 beschrieben wurde, als Summe der bei der Kondensation und der darauf folgenden Verdünnung nach außen abgegebenen Wärme und Arbeit:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p_0}{dT} - p_0 v_0 + \Delta,$$

wobei p_0 der Druck, v_0 das spezifische Volumen des bei der Temperatur T über reinem Lösungsmittel befindlichen Dampfes, Δ die Verdünnungswärme der Lösung bezeichnet, d. h. die Wärmetönung (frei werdende Wärme) beim Zusatz der Masseneinheit des flüssigen Lösungsmittels zu einer großen Quantität der Lösung von der Konzentration c. Da nun nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie die letzten beiden Ausdrücke gleich sind, so erhalten wir, mit Rücksicht auf das Boylesche Gesetz:

$$\Delta = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_0} \right)_c, \tag{178}$$

die Kirchhoffsche Formel für die Verdünnungswärme.

Die im Laufe der Rechnung eingeführten Vernachlässigungen, die darauf beruhen, daß der Dampf als ideales Gas und sein spezifisches Volumen groß gegen das der Flüssigkeit angenommen ist, lassen sich nötigenfalls leicht ergänzen.

Die Ähnlichkeit des Ausdrucks für die Verdünnungswärme Δ mit dem oben aufgestellten Ausdruck (161) für die Sättigungswärme λ der Masseneinheit des Lösungsmittels mit dem festen Salz ist nur eine äußerliche, weil es sich hier um eine Lösung von ganz beliebiger Konzentration handelt und demgemäß auch die Differentiation nach der Temperatur bei konstantem c auszuführen ist, während dort die Konzentration der mit Salz gesättigten Lösung zu nehmen ist, welche sich bei der Differentiation mit der Temperatur in bestimmter Weise mitändert.

§ 222. Da bei kleinen Werten von c (verdünnte Lösung) die Verdünnungswärme Δ klein ist (§ 97), so wird nach (178) für eine verdünnte Lösung von bestimmter Konzentration das Verhältnis des Dampfdrucks p zu dem Dampfdruck über reinem Lösungsmittel p_0 merklich unabhängig von der Temperatur (Gesetz von Babo).

§ 223. Konstante Temperatur. $dT = 0$.

Die Abhängigkeit des Dampfdrucks p von der Konzentration c der Lösung ist nach (175):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c} \right)_T = -\frac{T\varphi}{v}, \tag{179}$$

und, wenn man das spezifische Volumen der Flüssigkeit gegen das des Dampfes vernachlässigt und letzteren als ideales Gas mit dem Molekulargewicht m betrachtet, nach (177):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c} \right)_T = -\frac{mp\varphi}{R},$$

oder:

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial c}\right)_T = -\frac{m}{R}\varphi.$$

Da φ nach § 217 notwendig positiv, so nimmt mit steigender Konzentration der Lösung der Dampfdruck immer ab. Dieser Satz liefert u. a. ein Mittel zur Entscheidung der Frage, ob eine bestimmte Flüssigkeit wirklich eine Lösung oder etwa nur eine Emulsion des einen Bestandteils in dem andern bildet. Im letzteren Falle hat die Anzahl der in der Flüssigkeit suspendierten Teile gar keinen Einfluß auf den Dampfdruck.

Näheres läßt sich im allgemeinen, solange die Größe φ nicht genauer bekannt ist, über die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Konzentration nicht sagen.

§ 224. Für $c = 0$ (reines Lösungsmittel) sei wieder $p = p_0$. Dann ist für einen k l e i n e n Wert von c p nur wenig von p_0 verschieden, und man kann setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{p - p_0}{c - 0} = \frac{p - p_0}{c}.$$

Folglich nach (179):

$$p_0 - p = \frac{cT\varphi}{v}. \tag{180}$$

Setzt man wieder für v nach (177) das spezifische Volumen des als ideales Gas angenommenen Dampfes, so ergibt sich:

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{cm\varphi}{R}, \tag{181}$$

d. h. die relative Dampfspannungserniedrigung ist proportional der Konzentration der Lösung (Gesetz von Wüllner). Weiteres siehe § 270.

§ 225. Konstanter Druck. $dp = 0$.

Die Abhängigkeit der Temperatur (Siedetemperatur) von der Konzentration ist nach (175):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p = \frac{T^2\varphi}{r}. \tag{182}$$

Da φ positiv, so wird die Siedetemperatur bei steigender Konzentration erhöht. Durch Vergleich mit der Formel (179) für die Abnahme des Dampfdrucks ergibt sich für eine beliebige Lösung:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\frac{Tv}{r},$$

d. h. bei einer unendlich kleinen Vergrößerung der Konzentration verhält sich die Zunahme der Siedetemperatur (bei konstantem Druck) zu der Abnahme des Dampfdrucks (bei konstanter Temperatur) wie das Produkt der absoluten Temperatur und des spezifischen Dampfvolumens zu der Verdampfungswärme der Lösung.

Bedenkt man, daß dieses Verhältnis der der Gleichung (6) ganz analogen Identität genügt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_c,$$

so kommt man unmittelbar zur Gleichung (176) zurück.

§ 226. Für $c = 0$ sei $T = T_0$ (Siedepunkt des reinen Lösungsmittels), dann wird für kleine Werte von c T nahezu $= T_0$, und man kann setzen:

$$\frac{\partial T}{\partial c} = \frac{T - T_0}{c - 0} = \frac{T - T_0}{c},$$

wodurch die Gleichung (182) übergeht in:

$$T - T_0 = \frac{cT^2\varphi}{r}, \tag{183}$$

d. h. die Siedepunktserhöhung ist proportional der Konzentration der Lösung. Weiteres siehe § 269.

§ 227. Betrachten wir weiter den Fall, daß die zweite Phase das reine Lösungsmittel nicht im dampfförmigen, sondern im festen Aggregatzustand enthält, wie das z. B. beim Gefrieren einer wäßrigen Salzlösung oder beim Ausfällen von Salz aus gesättigter Lösung eintritt. (Im letzteren Falle müssen wir nach den Festsetzungen in § 220 als ersten Bestandteil das Salz, als zweiten Bestandteil das Wasser rechnen, und das Salz als Lösungsmittel, das Wasser als gelösten Stoff bezeichnen.) Dann ist wieder die Gleichung (175) anwendbar, und läßt sich auch hier wieder nach drei Richtungen behandeln, je nachdem man untersucht, in welcher Weise sich der Gefrierpunkt bzw. Sättigungspunkt einer Lösung von bestimmter Konzentration mit dem Druck ändert ($dc = 0$), oder wie der Druck zu ändern ist, damit eine Lösung von geänderter Konzentration bei der nämlichen Temperatur gefriert bzw. gesättigt ist ($dT = 0$) oder endlich, wie sich der Gefrierpunkt bzw. Sättigungspunkt einer Lösung unter bestimmtem äußeren Druck mit der Konzentration ändert ($dp = 0$). Für den letzten als den wichtigsten Fall erhalten wir aus (175), wenn wir zugleich zum Unterschied gegen die Siedetemperatur die Gefriertemperatur bzw. Sättigungstemperatur als Funktion der Konzentration mit T' bezeichnen:

$$\left(\frac{\partial T'}{\partial c}\right)_p = \frac{T^2\varphi}{r'}, \tag{184}$$

wobei r' hier die Wärme bedeutet, welche von außen aufgenommen wird, wenn aus einer großen Quantität Lösung von der Konzentration c die Masseneinheit des Lösungsmittels (Eis, Salz) ausfällt. Diese Wärmemenge ist in der Regel negativ, ihr Betrag bezeichnet die „Gefrierwärme“ der Lösung bzw. die „Fällungswärme“ des Salzes. Die Gefrierwärme r' einer Salzlösung ist immer negativ; daher sinkt der Gefrierpunkt T' der Lösung stets mit wachsendem Salzgehalt c. Andrerseits: wenn die Fällungswärme r' eines Salzes aus einer Lösung negativ ist, so sinkt der Sättigungspunkt T' der Lösung mit wachsendem Wassergehalt c der Lösung, d. h. er steigt mit wachsendem Salzgehalt. Im entgegengesetzten Fall sinkt der Sättigungspunkt mit wachsendem Salzgehalt. Will man bei einer mit Salz gesättigten Lösung nicht den Wassergehalt, sondern den Salzgehalt der Lösung mit c bezeichnen, so hat man nach der von c in (162) und nach der von φ in (165) aufgestellten Definition in der letzten Formel statt c zu schreiben: $\frac{1}{c}$, und statt φ zu schreiben: $c\varphi$, wodurch dieselbe übergeht in:

$$\left(\frac{\partial T'}{\partial c}\right)_p = -\frac{T^2\varphi}{cr'}. \tag{185}$$

Hier haben nun c und φ dieselbe Bedeutung wie in der auf den Gefrierpunkt einer Salzlösung bezüglichen Formel (184).

§ 228. Für $c = 0$ sei $T = T'_0$ (Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels). Dann wird für k l e i n e Werte von c T' nahezu $= T'_0$, und man kann setzen:

$$\frac{\partial T'}{\partial c} = \frac{T' - T_0}{c - 0} = \frac{T' - T'_0}{c},$$

so daß die Gleichung (184) übergeht in:

$$T' - T'_0 = \frac{cT^2\varphi}{r'}, \tag{186}$$

d. h. die Gefrierpunktsänderung ist proportional der Konzentration. Weiteres siehe § 269.

§ 229. Da die hier überall vorkommende positive Größe φ für eine Lösung von bestimmtem c, T und p einen ganz bestimmten Wert hat, insbesondere unabhängig ist von der Beschaffenheit der zweiten Phase, so sind durch die letzten Formeln die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Sättigungspunktsveränderung auf allgemeine Weise miteinander verknüpft, und man braucht nur eine einzige dieser Erscheinungen für eine Lösung messend zu verfolgen, um mit Hilfe des

daraus berechneten Wertes von φ die übrigen für die nämliche Lösung ableiten zu können.

Wir wollen nun noch einen weiteren Fall betrachten, in welchem die nämliche Größe φ wiederum eine charakteristische Bedeutung besitzt, nämlich den Gleichgewichtszustand, der eintritt, wenn neben der flüssigen Lösung sich das reine Lösungsmittel weder im dampfförmigen, noch im festen, sondern ebenfalls im flüssigen Zustand befindet, aber nicht frei angrenzend, weil sonst kein Gleichgewicht möglich sein würde, sondern von der Lösung getrennt durch eine Wand, welche nur für das Lösungsmittel, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässig ist. Derartige „semipermeable" Wände sind zwar für keine einzige Lösung mit absoluter Vollkommenheit herzustellen, ja sie sind sogar durch die später zu entwickelnde Theorie (§ 259) prinzipiell ausgeschlossen, da der gelöste Stoff unter allen Umständen mit endlicher, wenn auch in gewissen Fällen äußerst geringer Geschwindigkeit durch die Substanz der Wand hindurchdiffundieren wird. Aber es kommt hier auch nur allein darauf an, daß man, ohne ein Gesetz der Thermodynamik zu verletzen, die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes durch die Wand gegen diejenige des Lösungsmittels b e l i e b i g klein annehmen darf, und diese Annahme wird dadurch gerechtfertigt, daß sich in der Natur die Eigenschaft der Semipermeabilität für manche Substanzen in praktisch überaus großer Annäherung verwirklicht findet. Der Fehler, den man dadurch begeht, daß man die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes durch die Wand direkt gleich Null setzt, sinkt daher hier ebenso unter alle meßbaren Grenzen herab, wie etwa der ganz ähnliche Fehler, der in der von uns oben gemachten Voraussetzung liegt, daß ein Salz absolut nicht aus der Lösung verdampft oder ausfriert; denn auch diese Annahme ist streng genommen unzulässig (§ 259).

Die Bedingung, daß zwei Phasen, die voneinander durch eine semipermeable Wand getrennt sind, sich im Gleichgewicht befinden, ergibt sich leicht aus der allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung. Sie lautet, ebenso wie in Gleichung (145):

$$\delta\Phi' - \delta\Phi'' = 0, \tag{187}$$

gültig für jede virtuelle Zustandsänderung, bei der die Temperatur und der Druck in jeder Phase ungeändert bleibt. Der einzige Unterschied gegen den Fall freier Berührungsflächen ist der, daß hier, bei der Anwesenheit einer trennenden Wand zwischen beiden Phasen, der Druck in der zweiten Phase: p'' ein anderer sein kann als der in der ersten: p', wobei unter „Druck" schlechthin, wie immer, der gewöhnliche hydrostatische, manometrisch wirksame Druck zu verstehen ist.

Der Nachweis für die Gültigkeit obiger Gleichgewichtsbedingung findet sich unmittelbar, wenn man von der allgemeinen Gleichung (76) ausgeht und dort anstatt der Gleichung (78) für die äußere Arbeit den Wert:

$$A = -p'\,\delta V' - p''\,\delta V''$$

einsetzt. Die weiteren Folgerungen aus (187) schließen sich ganz den oben für eine freie Berührungsfläche abgeleiteten an. Zunächst haben wir, entsprechend der Gleichung (163), für irgend eine Verschiebung des Gleichgewichts:

$$\frac{Q}{T^2}\,dT - \frac{\delta V'}{T}\,dp' - \frac{\delta V''}{T}\,dp'' + dM_1'\,\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} + dM_2'\,\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} + \ldots = 0$$

und weiter, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Bestandteil 2 nur in der ersten Phase vorkommt, anstatt der Gleichung (175) die folgende:

$$\frac{r}{T^2}\,dT - \frac{v'}{T}\,dp' - \frac{v''}{T}\,dp'' - \varphi\,dc = 0. \tag{188}$$

Hier ist, wie in § 221, r die „Austrittswärme“ des Lösungsmittels aus der Lösung, d. h. die Wärmemenge, welche von außen zuzuführen ist, wenn bei konstanter Temperatur T und bei konstanten Drucken p' und p'' die Masseneinheit des Lösungsmittels aus einer großen Quantität der Lösung durch die semipermeable Wand in das reine Lösungsmittel übergeht. Ferner ist v' die bei demselben Vorgang eintretende Volumenänderung der Lösung (negativ), v'' diejenige des angrenzenden Lösungsmittels (positiv). In der Gleichgewichtsbedingung (188) sind also von den vier Variabeln T, p', p'', c drei willkürlich und erst die vierte dadurch bestimmt.

Nehmen wir zunächst den Druck p'' im reinen Lösungsmittel als gegeben und unveränderlich an, etwa als den Druck einer Atmosphäre, so haben wir $dp'' = 0$. Setzen wir ferner $dT = 0$ und dc von Null verschieden, d. h. betrachten wir Lösungen verschiedener Konzentration bei der nämlichen Temperatur und bei dem nämlichen Druck im angrenzenden reinen Lösungsmittel, so ergibt sich aus (188):

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial c}\right)_T = -\frac{T\varphi}{v'}.$$

Da nun $\varphi > 0$ und $v' < 0$, so wächst mit steigender Konzentration c der Druck p' im Innern der Lösung.

Man bezeichnet die Differenz der Drucke in beiden Phasen:

$$p' - p'' = P$$

als den „osmotischen Druck“ der Lösung. Da nun p'' oben als konstant angenommen ist, läßt sich schreiben:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)_T = -\frac{T\varphi}{v'}. \tag{189}$$

Daher wächst der osmotische Druck mit steigender Konzentration. Da aber die Differenz $p' - p''$ für $c = 0$ notwendig verschwindet, so ist der osmotische Druck immer positiv.

Für kleine Werte von c ist:

$$\frac{\partial P}{\partial c} = \frac{P-0}{c-0} = \frac{P}{c}$$

und $-v'$ nahezu gleich dem spezifischen Volumen der Lösung. Daraus folgt nach (189):

$$P = \frac{cT\varphi}{v}, \tag{190}$$

wenn man mit v das spezifische Volumen der Lösung bezeichnet. Weiteres siehe § 272.

Somit sind auch die Gesetze des osmotischen Druckes auf die nämliche Größe φ zurückgeführt, welche die Gesetze der Dampfspannungserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw. bedingt, oder, wie man auch sagen kann: die letztgenannten Gesetze sind alle zurückgeführt auf die Gesetze des osmotischen Druckes, sie ergeben sich durch Elimination von φ aus der Gleichung (189) und einer der vorhergehenden Gleichungen. Es ist besonders bemerkenswert, daß der so hergestellte Zusammenhang vollständig unabhängig ist von allen molekulartheoretischen Annahmen und Vorstellungen, wiewohl gerade die letzteren in der historischen Entwicklung der Theorie eine sehr wichtige Rolle gespielt haben.

§ 230. Wir haben für verschiedene den Bedingungen des § 220 entsprechende Systeme die Gesetze des Gleichgewichts auf eine einzige für das thermodynamische Verhalten einer Lösung charakteristische Größe φ zurückgeführt. Es bietet keine Schwierigkeit, die entsprechenden Sätze auch für den Fall abzuleiten, daß die gelöste Substanz auch in der zweiten Phase enthalten ist. Man hat dann von den beiden Gleichungen (170) und (171) auszugehen, und findet die einzelnen Beziehungen durch die beiden Größen φ' und φ'' bedingt. Zu einer direkteren Kenntnis dieser Größen φ kann man aber erst dadurch gelangen, daß der Begriff des Moleküls, den wir bisher nur auf den gasförmigen Aggregatzustand angewendet haben, auch auf den flüssigen Zustand erstreckt wird. In den folgenden beiden Kapiteln wird

dieser Schritt ausgeführt, wobei sich zugleich zeigt, daß die Richtung, in der er zu erfolgen hat, durch die vorliegenden Sätze der Thermodynamik in jeder Hinsicht eindeutig vorgeschrieben ist.

§ 231. Wie für zwei unabhängige Bestandteile in zwei Phasen aus der allgemeinen Beziehung (153) die Gleichgewichtsbedingungen (170) und (171) abgeleitet wurden, so läßt sich ganz auf dem entsprechenden Wege auch für den allgemeinen Fall die nämliche Ableitung ausführen.

Hier soll zum Schluß nur kurz das Resultat angeführt werden, welches sich auf diese Weise für ein System von α unabhängigen Bestandteilen in β Phasen ergibt.

Bezeichnet man die Konzentrationen der einzelnen unabhängigen Bestandteile in den einzelnen Phasen, bezogen auf einen bestimmten, mit 1 bezeichneten Bestandteil, entsprechend den Gleichungen (162), mit:

$$\begin{array}{llll} \dfrac{M_2'}{M_1'} = c_2', & \dfrac{M_3'}{M_1'} = c_3', & \dfrac{M_4'}{M_1'} = c_4', & \dots \\ \dfrac{M_2''}{M_1''} = c_2'', & \dfrac{M_3''}{M_1''} = c_3'', & \dfrac{M_4''}{M_1''} = c_4'', & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

so lautet die Bedingung dafür, daß bei irgend einer mit dem Zustand des Systems vorgenommenen unendlich kleinen Veränderung: dT, dp, dc_2', dc_3', $dc_4', \dots dc_2''$, dc_3'', $dc_4'' \dots$ das Gleichgewicht gesichert bleibt gegen den Übertritt des Bestandteils 1 aus der eingestrichenen Phase in die zweigestrichene Phase:

$$\frac{r_1}{T^2}\,dT - \frac{v_1}{T}\,dp + (\varphi_2''\,dc_2'' - \varphi_2'\,dc_2') + (\varphi_3''\,dc_3'' - \varphi_3'\,dc_3') + \dots = 0.$$

Dabei ist analog (165):

$$\begin{array}{lll} \varphi_2' = M_1' \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'}, & \varphi_3' = M_1' \dfrac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_3'}, & \dots \\ \varphi_2'' = M_1'' \dfrac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''}, & \varphi_3'' = M_1'' \dfrac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_3''}, & \dots \end{array}$$

und r_1 und v_1 bedeuten die Wärmezufuhr bez. die Volumenänderung des Systems bei dem isotherm-isobaren Übertritt der Masseneinheit des Bestandteils 1 aus einer großen Quantität der eingestrichenen Phase in eine große Quantität der zweigestrichenen Phase (vgl. § 221).

So läßt sich für jeden möglichen Übertritt irgend eines Bestandteils aus irgend einer Phase in irgend eine andere Phase die entsprechende Gleichgewichtsbedingung aufstellen.

Viertes Kapitel. Gasförmiges System.

§ 232. Die Beziehungen, welche wir bisher für die verschiedenen Eigenschaften thermodynamischer Gleichgewichtszustände aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (79) hergeleitet haben, beruhen im Grunde auf der Abhängigkeit der für das Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck charakteristischen Funktion Φ von Temperatur und Druck, wie sie in den Gleichungen (79b) ausgedrückt ist. Eine vollständige Beantwortung aller auf das Gleichgewicht bezüglichen Fragen ist aber erst dann möglich, wenn Φ auch in seiner Abhängigkeit von den Massen der in den einzelnen Phasen des Systems vorhandenen Bestandteile angegeben werden kann, und hierzu dient die Einführung des Molekulargewichts. Wir haben schon früher, bei der Besprechung der Eigenschaften idealer Gase, sowohl das Molekulargewicht eines chemisch homogenen Gases, als auch die Molekülzahl einer Gasmischung aus dem Avogadroschen Satze definiert, und wenden uns daher hier zunächst der Untersuchung eines Systems zu, welches eine einzige gasförmige Phase vorstellt.

Die Aufgabe ist vollständig gelöst, wenn es gelingt, die Funktion Φ in ihrer Abhängigkeit von den unabhängigen Variabeln, nämlich der Temperatur T, dem Druck p und den Zahlen n_1, n_2, $n_3, \ldots$ aller in der Mischung vorhandenen verschiedenartigen Moleküle anzugeben.

Da nach (75) allgemein:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T},$$

so läuft die Aufgabe darauf hinaus, die Entropie S, die Energie U und das Volumen V einer Gasmischung als Funktion der obigen unabhängigen Variabeln auszudrücken. Dies läßt sich nun ganz allgemein bewerkstelligen, wenn wir die Voraussetzung einführen, daß für die Mischung die Gesetze idealer Gase gelten — eine Beschränkung, die in vielen Fällen keinen erheblichen Fehler bedingen wird. Will man sich von ihr frei machen, so muß man durch besondere Messungen die Werte der Größen S, U und V ermitteln. Hier wollen wir aber die Annahme idealer Gase festhalten.

§ 233. Was zunächst das Volumen V der Mischung betrifft, so ist dieses durch das Boyle-Gay-Lussac-Daltonsche Gesetz bestimmt. Denn nach Gleichung (16) ist

$$V = \frac{RT}{p}(n_1 + n_2 + \ldots) = \frac{RT}{p} \sum n_1. \tag{191}$$

Die Energie U einer Gasmischung ferner ergibt sich aus den Energien der einzelnen getrennten Gase mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

Denn nach diesem bleibt die Energie eines Systems unverändert, wenn keinerlei äußere Wirkungen auf dasselbe ausgeübt werden, einerlei welche inneren Veränderungen dabei eintreten. Läßt man nun eine beliebige Anzahl von Gasen, die auf eine gemeinsame Temperatur T und auf einen gemeinsamen Druck p gebracht sind, bei konstant gehaltener Temperatur und konstantem Druck ineinander diffundieren, so lehrt die Erfahrung, daß dann weder das Volumen des Systems sich ändert, noch Wärme von außen aufgenommen wird. Folglich ist dabei das mechanische Äquivalent der äußeren Wirkungen gleich Null, und die Energie des Systems behält ihren Anfangswert bis zur vollständigen Beendigung des Diffusionsprozesses unverändert bei. Daher ist die Energie einer Mischung idealer Gase gleich der Summe der Energien der einzelnen Gase, bei der nämlichen Temperatur und dem nämlichen Druck genommen. Die Energie U_1 eines einzelnen idealen Gases mit der Molekülzahl n_1 ist aber nur abhängig von der Temperatur, nämlich nach (35):

$$U_1 = n_1(C_{v_1} T + b_1), \tag{192}$$

wobei C_{v_1} die Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen, b_1 eine Konstante bedeutet. Folglich ist die Gesamtenergie der Mischung:

$$U = \sum n_1(C_{v_1} T + b_1). \tag{193}$$

§ 234. Es handelt sich nun noch um die Bestimmung der Entropie S einer Gasmischung als Funktion von T, p und den Molekülzahlen n_1, $n_2, \dots$ Soweit S von T und p abhängt, läßt es sich aus U und V berechnen mittels der Gleichung (60):

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T},$$

wobei die Differentiale sich nur auf Änderungen von T und p, nicht aber auf solche der Molekülzahlen beziehen.

Nun ist nach (193):

$$dU = \sum n_1 c_{v_1}\, dT$$

und nach (191):

$$dV = R \sum n_1\, d\left(\frac{T}{p}\right).$$

Folglich durch Substitution:

$$dS = \sum n_1 \left(C_{v_1} \frac{dT}{T} + \frac{R\,dT}{T} - \frac{R\,dp}{p} \right)$$

oder, da nach (33):

$$C_{v_1} + R = C_{p_1}$$

$$dS = \sum n_1 \left(C_{p_1} \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right)$$

und durch Integration nach T und p:

$$S = \sum n_1 (C_{p_1} \log T - R \log p + k_1) = C. \tag{194}$$

Hier ist außer den Integrationskonstanten k_1, k_2, $k_3, \ldots$, die von der Natur der einzelnen Gase und von den gewählten Maßeinheiten für T und p abhängen, noch eine besondere Integrationskonstante C hinzuzufügen, weil die Konstanten k_1, $k_2, \ldots$ nur eine lineäre Abhängigkeit der Entropie S von den Molekülzahlen n_1, $n_2, \ldots$ ergeben, während die Integrationskonstante noch in komplizierterer Weise von der Zusammensetzung der Mischung, d. h. von den Verhältnissen der Molekülzahlen n abhängen kann und wird. Gerade die Untersuchung dieser Abhängigkeit bildet den wichtigsten Teil unserer jetzigen Aufgabe.

Die Bestimmung von C kann nicht einfach auf dem Wege einer Definition erfolgen, sondern nur durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf irgend einen bekannten reversibeln Prozeß, der eine Änderung in der Zusammensetzung der Mischung herbeiführt. Denn bei einem reversibeln Prozeß ändert sich nach dem zweiten Hauptsatz die Entropie des Systems in ganz bestimmter Weise, und durch die Berücksichtigung der gleichzeitig eintretenden Änderungen der Molekülzahlen läßt sich die Abhängigkeit der Entropie von der Zusammensetzung der Mischung ermitteln. Wir werden den Prozeß derart wählen, daß während desselben keinerlei Einwirkungen von außen, weder Arbeitsleistung noch Wärmezufuhr, stattfinden; dann bleibt die Entropie des Systems während des ganzen Prozesses konstant. Den oben zur Bestimmung der Energie U der Gasmischung benutzten Diffusionsvorgang können wir aber hier nicht verwerten; denn derselbe ist, wie sich schon vermuten läßt und im § 238 zeigen wird, irreversibel, und gestattet daher von vornherein nur die eine Folgerung, daß die Entropie des Systems durch ihn vergrößert wird. Dagegen bietet sich dar als ein reversibler Prozeß, durch welchen die Zusammensetzung der Mischung geändert wird, die Behandlung der Gasmischung mittels einer semipermeabeln Wand, wie sie schon oben § 229 eingeführt und begründet wurde.

§ 235. Damit ein mit einer semipermeabeln Wand ausgeführter Prozeß für den genannten Zweck nutzbar wird, muß man zuerst wissen, welcher

Art das thermodynamische Gleichgewicht ist, das auf beiden Seiten einer Wand besteht für eine Gasart, welche die Wand durchdringen kann; für jede andere Gasart besteht natürlich keine besondere Gleichgewichtsbedingung, da sich hierfür die Wand wie eine gewöhnliche verhält.

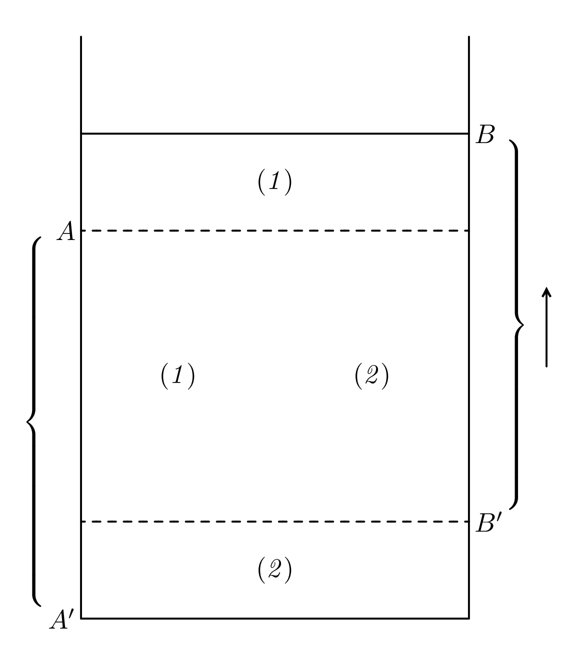
Hier liefert nun die Erfahrung den einfachen Satz, daß jede Gasart, für welche eine Wand permeabel ist, sich dann auf beiden Seiten im Gleichgewicht befindet, wenn ihr Partialdruck (§ 18) auf beiden Seiten gleich ist, ganz unabhängig von den übrigen auf beiden Seiten anwesenden Gasarten. Dieser Satz ist weder selbstverständlich noch notwendig bedingt durch das Vorhergehende, er leuchtet aber durch seine Einfachheit unmittelbar ein und hat sich auch in den allerdings wenig zahlreichen Fällen, die eine direkte Prüfung gestatten, überall bestätigt.

Eine solche Prüfung, die zu einer augenfälligen Folgerung führt, läßt sich z. B. folgendermaßen anstellen. Glühendes Platinblech ist permeabel für Wasserstoff, dagegen impermeabel für atmosphärische Luft. Füllt man also ein Gefäß, dessen Wandung an einer Stelle aus Platinblech besteht, mit reinem Wasserstoff, etwa unter Atmosphärendruck, und schließt es dann vollkommen ab, so muß, wenn das Platinblech ins Glühen gebracht wird, der innen befindliche Wasserstoff in die äußere Luft, also entgegen dem Atmosphärendruck, hinausdiffundieren, und zwar offenbar so lange, bis er vollständig aus dem Gefäß entwichen ist. Da nun andrerseits die Luft nicht hineindringen kann, so wird schließlich das Gefäß gänzlich evakuiert sein.[1]

§ 236. Wir wollen nun die besprochene Eigenschaft der semipermeablen Wände benutzen, um auf reversibelm Wege, in möglichst einfacher Weise, die Bestandteile eines Gasgemisches voneinander zu trennen. Betrachten

[1]Diese Folgerung habe ich im Winter 1882/83 im physikalischen Institut der Universität München experimentell geprüft und, soweit es die unvermeidlichen Abweichungen von den idealen Voraussetzungen erwarten ließen, bestätigt gefunden. Da über diesen Versuch bisher nichts veröffentlicht wurde, so mag eine kurze Beschreibung hier Platz finden. Ein gerades Glasrohr von etwa 5^{mm} lichtem Durchmesser, in der Mitte zu einem kleinen Ballon ausgebaucht, war am einen Ende mit einem Glashahn versehen; an das andere Ende war als Verlängerung mit Siegellack angekittet ein 10^{cm} langes Platinröhrchen, einerseits offen, andrerseits geschlossen. Mit der Quecksilberluftpumpe wurde die ganze Röhre durch den Hahn evakuiert und mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck gefüllt, hierauf der Hahn geschlossen und nun unter das geschlossene Ende des horizontal gelegten Platinröhrchens ein Bunsenbrenner gestellt, wodurch die das Rohr abschließende Platinkuppe ins Glühen kam. Um das Siegellack nicht durch Erwärmung zum Erweichen zu bringen, wurde die Lackstelle beständig von dem Strahl der Wasserleitung umspült. Nach etwa 4 Stunden wurde der Apparat abgenommen, auf Zimmertemperatur gebracht, und der Hahn unter Quecksilber geöffnet. Das Quecksilber stieg rapid in die Höhe und füllte die Röhre fast gänzlich aus, — ein Beweis, daß sie bis zu einem gewissen Grade evakuiert war.

wir daher folgenden Fall.



In einem Hohlzylinder seien im ganzen 4 Stempel vorhanden, zwei davon: A und A', fest, die beiden andern: B und B', beweglich, doch so, daß der Abstand BB' konstant gleich dem Abstand AA' gehalten wird, wie in der Fig. 5 durch die beiden Klammern angedeutet ist. A', der Boden, und B, der Deckel des ganzen Gefäßes, seien beide für alle Stoffe undurchdringlich, dagegen A und B' semipermeabel, und zwar A permeabel nur für ein gewisses Gas (*1*), B' permeabel nur für ein anderes Gas (*2*). Oberhalb B sei und bleibe der Raum evakuiert.

Anfänglich befinde sich der Stempel B bei A, also B' bei A', und in dem Zwischenraum eine Mischung der Gase (*1*) und (*2*). Nun werde der Stempel B und mit ihm auch B' unendlich langsam gehoben. Das Gas (*1*) strömt in den zwischen B und A sich öffnenden Raum, das Gas (*2*) in den zwischen B' und A' sich öffnenden Raum. Wenn B' bei A angekommen ist, sind die beiden Gase gänzlich voneinander getrennt.

Berechnen wir zunächst die während des Prozesses geleistete äußere Arbeit. Auf den einen beweglichen Stempel B wirkt, da der obere Raum evakuiert ist, nur der Druck des Gases (*1*), und zwar nach oben, auf den anderen beweglichen Stempel B' wirkt nur der Partialdruck des ersten Gases in der Mischung, nach unten. Nach dem vorigen Paragraphen ist aber der erstere Druck dem letzteren im Gleichgewicht gerade gleich, und da andrerseits die beiden Stempel B und B' gleiche Wege zurücklegen, so

ist die gesamte auf die Stempel ausgeübte Arbeit gleich Null. Wenn nun, wie wir weiter annehmen wollen, auch keine Wärme von außen zugeleitet wird, so bleibt nach dem Energieprinzip die Energie des Systems konstant, und da die Energie sowohl der einzelnen Gase als auch der Mischung nach (193) nur von der Temperatur abhängt, so bleibt auch die Temperatur des Systems allenthalben konstant.

Der unendlich langsam ausgeführte Prozeß ist reversibel; also ist, beim Fehlen jeglicher äußerer Einwirkung, die Entropie im Anfangszustand gleich derjenigen im Endzustand, d. h. die Entropie der Mischung ist gleich der Summe der Entropien der beiden Einzelgase, wenn ein jedes bei der nämlichen Temperatur das ganze Volumen der Mischung allein einnimmt. Dieser Satz läßt sich leicht verallgemeinern auf eine Mischung beliebig vieler Gasarten: „Die Entropie einer Gasmischung ist gleich der Summe der Entropien der Einzelgase, wenn ein jedes bei der nämlichen Temperatur das ganze Volumen der Mischung allein einnimmt.“ Er wurde zuerst von Gibbs aufgestellt.

§ 237. Für die Entropie eines einzelnen chemisch homogenen idealen Gases von der Masse M und dem Molekulargewicht m hatten wir früher in (52) gefunden:

$$M\left(\frac{C_v}{m}\log T+\frac{R}{m}\log v+\text{konst.}\right),$$

wenn wir wieder mit C_v die Molekularwärme bezeichnen. Nach den Gasgesetzen (14) ist v das Volumen der Masseneinheit:

$$v=\frac{R}{m}\frac{T}{p},$$

und daher die Entropie, für die Molekülzahl $n=\frac{M}{m}$

$$\begin{aligned}&n\left(C_v\log T+R\log\frac{T}{p}+k\right)\\ &=n\left(C_p\log T-R\log p+k\right),\end{aligned}\tag{195}$$

wobei das Glied mit $\log\frac{R}{m}$ in die Konstante k einbegriffen ist. Somit liefert der Gibbssche Satz für die Entropie der ganzen Mischung:

$$S=\sum n_1(C_{p_1}\log T-R\log p_1+k_1);$$

p_1 ist dabei der Druck der ersten Gasart, wenn sie allein das ganze Volumen der Mischung einnimmt, d. h. der Partialdruck der ersten Gasart in der Mischung.

Da nun nach (8) die Summe aller Partialdrucke: $p_1 + p_2 + \dots$ den Gesamtdruck p der Mischung darstellt, und da ferner nach § 40 die Verhältnisse der Partialdrucke mit den Verhältnissen der Molekülzahlen übereinstimmen:

$$p_1 : p_2 : \dots = n_1 : n_2 : \dots,$$

so ist

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots} \cdot p$$
$$p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots} \cdot p$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

oder, wenn wir der Einfachheit halber von jetzt ab die K o n z e n t r a t i o n e n der einzelnen Molekülarten in der Mischung einführen:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad \dots \tag{196}$$
$$p_1 = c_1 p, \qquad p_2 = c_2 p, \quad \dots$$

Daher ergibt sich schließlich die Entropie der Mischung in der gesuchten Form als Funktion von T, p und den Molekülzahlen n in folgender Weise:

$$S = \sum n_1 (C_{p_1} \log T - R \log(c_1 p) + k_1). \tag{197}$$

Durch Vergleichung dieses Ausdrucks mit dem in (194) für die Entropie der Mischung gefundenen Wert ergibt sich die Größe der damals unbestimmt gebliebenen Integrationskonstanten:

$$C = -R \sum n_1 \log c_1. \tag{198}$$

§ 238. Nachdem einmal der Wert der Entropie einer Gasmischung festgestellt ist, läßt sich auch die oben § 234 berührte Frage beantworten, ob und in welchem Betrage die Entropie eines Systems von Gasen durch Diffusion vergrößert wird. Nehmen wir den einfachsten Fall, daß zwei Gase, mit den Molekülzahlen n_1 und n_2, auf gleiche Temperatur T und gleichen Druck p gebracht, ineinander diffundieren, indem die Temperatur und der Druck konstant gehalten wird. Vor Beginn des Prozesses ist dann die Entropie des Systems gleich der Summe der Entropien der getrennten Gase, also nach (195)

$$n_1 (C_{p_1} \log T - R \log p + k_1) + n_2 (C_{p_2} \log T - R \log p + k_2).$$

Nach Beendigung des Diffusionsvorganges ist die Entropie der Mischung nach (197)

$$n_1(C_{p_1}\log T - R\log(c_1 p) + k_1) + n_2(C_{p_2}\log T - R\log(c_2 p) + k_2).$$

Also die Änderung der Entropie des Systems:

$$-n_1 R\log c_1 - n_2 R\log c_2.$$

Das ist mit Rücksicht auf (196) eine wesentlich positive Größe, woraus folgt, daß die Diffusion immer irreversibel ist.

Zugleich ersehen wir, daß die durch Diffusion bedingte Vermehrung der Entropie nur von den Molekülzahlen n_1 und n_2 der diffundierenden Gase, nicht aber von ihrer Natur, z. B. ihrem Molekulargewicht, abhängt. Es macht also in bezug auf die Entropievermehrung durch Diffusion gar keinen Unterschied, ob die Gase sich chemisch mehr oder weniger „ähnlich" sind. Nimmt man nun beide Gase identisch, so wird offenbar die Entropievermehrung Null, weil man dann überhaupt keine Zustandsänderung erhält. Daraus folgt, daß der chemische Unterschied zweier Gase, und überhaupt zweier Substanzen, nicht durch eine stetig veränderliche Größe dargestellt werden kann, sondern daß man hier nur von sprungweisen Beziehungen: entweder von Gleichheit oder von Ungleichheit, reden kann. In diesem Umstand liegt ein prinzipieller Gegensatz zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften begründet, da die letzteren immer als stetig veränderlich anzusehen sind. (Vgl. die Anmerkung zu § 35.)

§ 239. Mittels der gefundenen Werte der Entropie S (197), der Energie U (193) und des Volumens V (191) der Gasmischung ergibt sich die gesuchte Funktion Φ aus (75) zu:

$$\Phi = \sum n_1 \left(C_{p_1}\log T - R\log(c_1 p) + k_1 - C_{v_1} - \frac{b_1}{T} - R \right)$$

oder, wenn man zur Abkürzung die Konstante:

$$k_1 - C_{v_1} - R = k_1 - C_{p_1} = a_1, \tag{198a}$$

und die nur von T und p, nicht aber von den Molekülzahlen abhängige Größe:

$$C_{p_1}\log T - \frac{b_1}{T} - R\log p + a_1 = \varphi_1 \tag{199}$$

setzt:

$$\Phi = \sum n_1(\varphi_1 - R\log c_1). \tag{199a}$$

§ 240. Nun können wir zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung schreiten. Wenn in der Gasmischung eine chemische Änderung möglich ist, derart daß die Molekülzahlen n_1, $n_2, \ldots$ sich gleichzeitig um δn_1, $\delta n_2, \ldots$ ändern, so besteht nach (79) gegen diese Änderung Gleichgewicht, wenn für $\delta T = 0$ und $\delta p = 0$

$$\delta \Phi = 0$$

oder:

$$\sum (\varphi_1 - R \log c_1)\, \delta n_1 + \sum n_1 \delta(\varphi_1 - R \log c_1) = 0. \tag{200}$$

Da die Größen φ_1, $\varphi_2, \ldots$ nur von T und p abhängen, so ist $\delta\varphi_1 = \delta\varphi_2 \ldots = 0$. Ferner haben wir:

$$n_1 \delta \log c_1 + n_2 \delta \log c_2 + \ldots = \frac{n_1}{c_1}\, \delta c_1 + \frac{n_2}{c_2}\, \delta c_2 + \ldots$$

und nach (196):

$$= (n_1 + n_2 + \ldots)(\delta c_1 + \delta c_2 + \ldots) = 0,$$

da

$$c_1 + c_2 + \ldots = 1.$$

Daher bleibt von der Gleichgewichtsbedingung übrig:

$$\sum (\varphi_1 - R \log c_1)\, \delta n_1 = 0.$$

Da es in dieser Gleichung nicht auf die absoluten Werte der unendlich kleinen Variationen δn_1, sondern nur auf deren Verhältnisse ankommt, so setzen wir:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots \tag{201}$$

und verstehen unter ν_1, $\nu_2, \ldots$ die bei der gedachten chemischen Veränderung sich gleichzeitig umsetzenden Molekülzahlen: einfache ganze, positive oder negative Zahlen, je nachdem die betreffende Molekülart bei der Veränderung sich bildet oder verbraucht wird. Dann erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum (\varphi_1 - R \log c_1) \nu_1 = 0,$$

oder:

$$\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \frac{\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots}{R} = \log K.$$

Die rechte Gleichungsseite $\log K$ hängt nach (199) nur von Temperatur und Druck ab; also ergibt die Gleichung eine bestimmte Beziehung zwischen

den Konzentrationen der verschiedenen Molekülarten, falls p und T gegeben sind.

§ 241. Wir wollen nun noch die Werte der Größen φ_1, $\varphi_2 \ldots$ hier einführen. Setzt man zur Abkürzung die Konstanten:

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots = \nu \tag{201a}$$

$$\frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots}{R} = \log A, \tag{201b}$$

$$\frac{\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2 + \ldots}{R} = B, \tag{202}$$

$$\frac{\nu_1 C_{p_1} + \nu_2 C_{p_2} + \ldots}{R} = C, \tag{203}$$

so ergibt der Wert von φ_1 usw. aus (199) als Gleichgewichtsbedingung:

$$\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \log A + C \log T - \frac{B}{T} - \nu \log p = \log K,$$

oder:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = A e^{-\frac{B}{T}}\, T^C\, p^{-\nu} = K. \tag{203a}$$

§ 242. Diese Gleichung würde sich noch vereinfachen, wenn man den Erfahrungssatz (§ 50) einführt, daß die Atomwärme eines chemischen Elements in seinen verschiedenen Verbindungen den nämlichen Wert hat. Denn nach Gleichung (203) bedeutet das Produkt RC die Änderung, welche die Summe der Molekularwärmen aller Moleküle oder die Wärmekapazität des ganzen Systems bei konstantem Druck: $n_1 C_{p_1} + n_2 C_{p_2} + \ldots$ durch die angenommene chemische Reaktion erfährt. Wenn nun für jedes Molekül die Molekularwärme bei konstantem Volumen gleich ist der Summe der Atomwärmen bei konstantem Volumen, so wäre nach dem obigen Satz die Wärmekapazität des ganzen Systems bei konstantem Volumen, als Summe aller Atomwärmen, unveränderlich, mithin $\nu_1 C_{\nu_1} + \nu_2 C_{\nu_2} + \ldots = 0$, und folglich $C = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots = \nu$. Indessen scheint im allgemeinen diese Annahme doch nicht mit solcher Annäherung erfüllt zu sein, daß ihre Einführung hier gerechtfertigt wäre.

§ 243. Der Einfluß des Druckes p auf den Gleichgewichtszustand hängt nach (203a) lediglich ab von der Zahl $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \ldots$, welche angibt, in welchem Grade die Gesamtzahl der Moleküle, also auch das Volumen der Mischung, durch die betrachtete chemische Änderung vergrößert wird. Bleibt das Volumen ungeändert, wie in dem unten behandelten Beispiel der Dissoziation von Jodwasserstoffgas, so ist der Gleichgewichtszustand unabhängig vom Druck.

Der Einfluß der Temperatur wird von den Konstanten B und C bedingt, welche beide in engem Zusammenhang stehen mit der durch den chemischen Vorgang bedingten Wärmetönung. Denn nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie ist die Wärmemenge, welche bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung dem System von außen zuzuführen ist:

$$Q = \delta U + p\,\delta V$$

und nach (193) und (191), da T und p ungeändert bleiben:

$$Q = \sum (C_{v_1} T + b_1 + RT)\,\delta n_1 = \sum (C_{p_1} T + b_1)\,\delta n_1.$$

Beziehen wir die Wärmetönung, anstatt auf die unendlich kleinen Zahlen δn, nach (201) auf die einfachen ganzen Zahlen ν, so ergibt sich für die von außen zuzuführende endliche Wärmemenge:

$$r = \sum (C_{p_1} T + b_1)\nu_1$$

und nach (202) und (203):

$$r = R(B + CT),$$

in Kalorien nach (34):

$$r = 1,985 \cdot (B + CT) \;\text{ cal.}$$

Die Wärmetönung eines chemischen Umwandlungsprozesses in einem System, das vor und nach der Umwandlung vollständig gasförmig ist, hängt also gar nicht vom Druck ab und ändert sich lineär mit der Temperatur.

§ 244. Bevor wir zu einigen Anwendungen übergehen, stellen wir zur besseren Übersicht die Hauptgleichungen noch einmal zusammen.

Sei in einem gasförmigen System:

$$n_1 \;\; m_1, \quad n_2 \;\; m_2, \quad n_3 \;\; m_3, \;\; \ldots$$

(n die Molekülzahlen, m die Molekulargewichte) irgend eine chemische Änderung möglich, bei welcher die gleichzeitigen Molekülzahländerungen betragen:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \ldots$$

(ν einfache ganze, positive oder negative Zahlen),

wobei $$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots = \nu,$$

so besteht Gleichgewicht gerade bezüglich dieser Änderung, wenn die Konzentrationen:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 \dots}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 \dots}, \qquad \dots$$

der Bedingung genügen:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = A e^{-\frac{B}{T}} T^C p^{-\nu}. \tag{204}$$

Die beim Eintritt der durch die Werte der ν bezeichneten Änderung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck von außen aufzunehmende Wärme ist:

$$r = 1,985(B + CT) \text{ cal}, \tag{205}$$

während die gleichzeitig eintretende Volumenänderung beträgt:

$$v = R\nu \frac{T}{p}. \tag{206}$$

§ 245. Dissoziation von Jodwasserstoff. Da Jodwasserstoffgas sich bis zu gewissem Grade in Wasserstoff und Joddampf spaltet, so wird das System dargestellt durch drei Arten von Molekülen:

$$n_1 \text{ HJ}, \quad n_2 \text{ H}_2, \quad n_3 \text{ J}_2.$$

Die Konzentrationen sind:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \qquad c_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}.$$

Die chemische Änderung besteht darin, daß zwei Moleküle HJ in ein Molekül H_2 und ein Molekül J_2 übergehen; also:

$$\nu_1 = -2, \qquad \nu_2 = 1, \qquad \nu_3 = 1, \qquad \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 0.$$

Dann ist nach (204) im Gleichgewichtszustand:

$$c_1^{-2} c_2^1 c_3^1 = A e^{-\frac{B}{T}} T^C$$

oder:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = A e^{-\frac{B}{T}} T^C. \tag{207}$$

Da die im ganzen System vorhandene Anzahl der Wasserstoffatome (n_1+2n_2) und ebenso die der Jodatome (n_1+2n_3) als bekannt vorausgesetzt werden muß, so genügt diese eine Gleichung, um bei gegebener Temperatur alle drei Größen n_1, n_2 und n_3 zu bestimmen. Der Druck hat hier gar keinen Einfluß auf das Gleichgewicht, was namentlich durch die neueren Messungen von M. Bodenstein bestätigt worden ist.

Zur Berechnung der Konstanten A, B und C können die Messungen des Dissoziationsgrades bei drei verschiedenen Temperaturen dienen. Dann ist der Gleichgewichtszustand in irgend einer Mischung von Jodwasserstoff, Wasserstoff und Joddampf, auch wenn Wasserstoff und Jod nicht in äquivalenten Mengen zugegen sind, für jede Temperatur nach (207) numerisch bestimmt. Nach (205) ist dann auch die Dissoziationswärme bei der Zersetzung von zwei Molekülen Jodwasserstoff in je ein Molekül Wasserstoff und Joddampf für jede Temperatur unmittelbar anzugeben.

§ 246. Dissoziation von Joddampf. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich Joddampf merklich, und man erhält hierfür folgendes aus zwei Molekülarten bestehendes System:

$$n_1 \ \mathrm{J}_2, \qquad n_2 \ \mathrm{J}.$$

Die Konzentrationen sind:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}.$$

Die chemische Umwandlung besteht in der Spaltung eines Moleküls J_2 in zwei Moleküle J, also:

$$\nu_1 = -1, \qquad \nu_2 = 2, \qquad \nu = \nu_1 + \nu_2 = 1,$$

und im Gleichgewichtszustand ist nach (204)

$$c_1^{-1} c_2^2 = \frac{n_2^2}{n_1(n_1+n_2)} = A' e^{-\frac{B'}{T}} \frac{T^{C'}}{p}. \tag{208}$$

§ 247. Stufenweise Dissoziation. Da nach der Gleichung (208) auch für tiefere Temperaturen die Konzentration der einatomigen Jodmoleküle niemals Null wird, sondern stets einen endlichen, wenn auch kleinen Wert behält, so muß man, genauer genommen, die Zersetzbarkeit des Joddampfes auch schon in dem § 245 behandelten Falle, bei der Dissoziation des Jodwasserstoffgases, berücksichtigen. Praktisch wird dies zwar keinen Einfluß haben, doch sei hier wegen des prinzipiellen Interesses die theoretisch strengere Lösung der Aufgabe auch noch durchgeführt.

Das System besteht dann aus vier Molekülarten:

$$n_1 \;\text{HJ}, \quad n_2 \;\text{H}_2, \quad n_3 \;\text{J}_2, \quad n_4 \;\text{J}.$$

Die Konzentrationen sind:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4},$$
$$c_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}, \qquad c_4 = \frac{n_4}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}.$$

Hier sind nun zwei Arten von chemischen Umwandlungen möglich, nämlich:

$$1. \quad \nu_1 = -2 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_4 = 0, \quad \nu = 0$$
$$2. \quad \nu_1' = 0 \quad \nu_2' = 0 \quad \nu_3' = -1 \quad \nu_4' = 2, \quad \nu' = 1.$$

Gleichgewicht gegen jede der beiden Umwandlungen ist vorhanden, wenn nach (204):

$$1. \quad c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4} = \frac{c_2 c_3}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = A e^{-\frac{B}{T}}\, T^C$$

$$2. \quad c_1^{\nu_1'} c_2^{\nu_2'} c_3^{\nu_3'} c_4^{\nu_4'} = \frac{c_4^2}{c_3} = \frac{n_4^2}{n_3(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)} = A' e^{-\frac{B'}{T}}\, \frac{T^{C'}}{p}.$$

Da die Gesamtzahl der im System vorhandenen Wasserstoffatome $(n_1 + 2n_2)$ und ebenso die der Jodatome $(n_1 + 2n_3 + n_4)$ als bekannt vorausgesetzt wird, so hat man im ganzen vier Gleichungen zur eindeutigen Bestimmung der vier Größen n_1, n_2, n_3, n_4.

§ 248. Aus der allgemeinen Gleichgewichtsformel (204) ersieht man, daß bei endlicher Temperatur und endlichem Druck keine der Konzentrationen c jemals gleich Null sein kann, oder mit anderen Worten, daß die Dissoziation niemals eine vollständige ist, aber auch niemals ganz verschwinden kann; es finden sich in dem System stets Moleküle von allen möglichen Arten in endlicher, wenn auch vielleicht sehr geringer Anzahl vor. So muß z. B. im Wasserdampf bei jeder Temperatur auch etwas Knallgas, wenn auch nur spurweise, vorhanden sein (vgl. unten § 259). Bei vielen Erscheinungen spielt natürlich dieser Umstand keine Rolle.

Fünftes Kapitel. Verdünnte Lösungen.

§ 249. Zur Bestimmung der für das thermodynamische Gleichgewicht charakteristischen Funktion Φ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur T,

dem Druck p und den Zahlen n aller verschiedenen Molekülarten in einem System, welches beliebig viele unabhängige Bestandteile in beliebig vielen Phasen enthält, kann man genau denselben Weg einschlagen, der uns bei der Untersuchung einer einzigen gasförmigen Phase im vorigen Kapitel zum Ziele geführt hat. Zunächst wird durch geeignete Messungen das Volumen V und die Energie U einer einzelnen Phase bestimmt, daraus dann gemäß der Definition (60) die Entropie S dieser Phase berechnet, und somit alle Größen gewonnen, aus denen nach (75) Φ zusammengesetzt ist. Durch einfache Addition über alle Phasen erhält man dann schließlich die charakteristische Funktion Φ des ganzen Systems.

Angesichts der mangelnden Vollständigkeit der bisherigen Messungen läßt sich aber gegenwärtig diese Rechnung, außer für eine gasförmige Phase, nur durchführen für eine verdünnte Lösung, d. h. für eine Phase, in welcher die Anzahl einer bestimmten Art von Molekülen weitaus überwiegt über die Anzahl aller übrigen in der Phase vorhandenen Molekülarten. Die so ausgezeichnete Molekülart nennen wir von jetzt an das Lösungsmittel (vgl. § 220), die übrigen Molekülarten die gelösten Stoffe. Bezeichnet also n_0 die Molekülzahl des Lösungsmittels, $n_1, n_2, n_3 \dots$ die Molekülzahlen der gelösten Stoffe, so ist die Lösung dann als verdünnt anzusehen, wenn n_0 groß ist gegen die Summe der Zahlen $n_1, n_2, n_3 \dots$ Der Aggregatzustand der Lösung ist vollkommen gleichgültig, sie kann fest, flüssig oder gasförmig sein.

§ 250. Berechnen wir nun, gemäß dem geschilderten Plane, zunächst die Energie U und das Volumen V einer verdünnten Lösung. Die wichtige Vereinfachung, welche die soeben angeführte Definition einer verdünnten Lösung zur Folge hat, beruht auf dem mathematischen Satze, daß eine mit ihren Differentialquotienten endliche und stetige Funktion mehrerer Variabeln, welche sehr kleine Werte haben, notwendig eine lineäre Funktion dieser Variabeln ist. Dadurch wird die Art der Abhängigkeit der Größen U und V von $n_0, n_1, n_2, \dots$ von vornherein angebbar. Physikalisch gesprochen heißt dies, daß die Eigenschaften einer verdünnten Lösung, außer von den Wirkungen der Moleküle des Lösungsmittels aufeinander, notwendig nur von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und den Molekülen der gelösten Stoffe, nicht aber von den Wirkungen der gelösten Stoffe aufeinander abhängen können; denn diese letzteren sind klein von höherer Ordnung.

§ 251. In der Tat: Betrachten wir zunächst die Energie U der Lösung und bilden den Quotienten von U und n_0, der Molekülzahl des Lösungsmittels. Da U nach dem allgemeinen in § 201 aufgestellten Satze eine homogene Funktion ersten Grades der Molekülzahlen darstellt, so bleibt

der Quotient $\frac{U}{n_0}$ ungeändert, wenn sämtliche Molekülzahlen $n_0, n_1, n_2 \ldots$ in gleichem Verhältnis verändert werden, d. h. dieser Quotient ist eine Funktion der Verhältnisse $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \ldots$ Nun sind aber alle diese Verhältnisse kleine Zahlen, folglich ist die Funktion, die wir als differentiierbar voraussetzen, eine lineäre, und daher von der Form:

$$\frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + u_2 \frac{n_2}{n_0} + \ldots, \tag{208a}$$

wobei die Größen $u_0, u_1, u_2, \ldots$ nicht von den Molekülzahlen, sondern nur von der Temperatur T, dem Druck p und der Beschaffenheit der in der Lösung vorhandenen Molekülarten abhängen, und zwar u_0 nur von der Beschaffenheit des Lösungsmittels (denn für $n_1 = 0 = n_2 = \ldots$ reduziert sich die Energie auf $n_0 u_0$), ferner u_1 nur von der Beschaffenheit der ersten gelösten Molekülart und der des Lösungsmittels, u_2 nur von der Beschaffenheit der zweiten gelösten Molekülart und der des Lösungsmittels usw. u_0 entspricht also den Wechselwirkungen der Moleküle des Lösungsmittels aufeinander, u_1 denjenigen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Molekülen erster Art, u_2 denjenigen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Molekülen zweiter Art, usw. Hiermit ist zugleich ein Einwurf widerlegt, welcher der neueren Theorie verdünnter Lösungen zu wiederholten Malen gemacht worden ist, daß sie nämlich die verdünnten Lösungen einfach wie Gase behandle und keine Rücksicht nehme auf den Einfluß des Lösungsmittels.

§ 252. Wenn die Verdünnung nicht hinreichend ist, um diese einfachste Form der Funktion U zu rechtfertigen, so kann man genauere Beziehungen erhalten, wenn man die Reihenkoeffizienten $u_1, u_2, \ldots$ nicht als unabhängig von den Molekülzahlen, sondern selber als Funktionen der Verhältnisse $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \ldots$ betrachtet. Dann erhält man gewisse neue Konstante, welche den Wechselwirkungen der gelösten Molekülarten untereinander entsprechen. Dies dürfte in der Tat ein gangbarer Weg sein, um zu einer rationellen thermodynamischen Theorie von Lösungen beliebiger Konzentration zu gelangen.[1] Auf ihm findet man auch eine Erklärung für das abnorme Verhalten der Lösungen starker Elektrolyte. (Vgl. unten § 273.)

§ 253. Einstweilen wollen wir jedoch hier bei der einfachsten Form stehen bleiben und schreiben:

$$\left\{ \begin{array}{c} U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots \\ \text{Ganz ebenso:} \\ V = n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots \end{array} \right. \tag{209}$$

[1] Vgl. H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chemie **41**, p. 257, 1902.

Inwieweit diese Gleichungen den Tatsachen entsprechen, läßt sich aus den Folgerungen entscheiden, zu denen sie führen. Eine derselben soll hier ausführlicher besprochen werden. Verdünnt man die Lösung noch weiter, indem man ihr ein Molekül des Lösungsmittels von demselben Aggregatzustand wie die Lösung zusetzt, und hält dabei den Druck p und die Temperatur T konstant, so läßt sich mittels der letzten Gleichungen die eintretende Volumenänderung und Wärmetönung berechnen.

Ein Molekül des reinen Lösungsmittels, immer bei der nämlichen Temperatur und dem nämlichen Druck genommen, besitzt das Volumen v_0 und die Energie u_0. Nach vollzogener Verdünnung ist nun das Volumen der Lösung geworden:

$$V' = (n_0 + 1)v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots$$

und die Energie ist geworden:

$$U' = (n_0 + 1)u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots$$

Die durch die Verdünnung bewirkte Volumendilatation erhält man, wenn man die Summe des ursprünglichen Volumens V der Lösung und des Volumens v_0 eines Moleküls reinen Lösungsmittels subtrahiert von dem schließlichen Volumen V'. Also:

$$V' - (V + v_0),$$

d. h. die Volumendilatation ist gleich Null. Die von außen zugeführte Wärme ergibt sich nach dem ersten Hauptsatze (47) gleich:

$$U' - (U + u_0) + p(V' - (V + v_0))$$

und verschwindet ebenfalls.

Bei diesen Schlüssen ist vorausgesetzt, daß bei der Verdünnung die Molekülzahlen der gelösten Stoffe $n_1, n_2, \dots$ ungeändert bleiben, d. h. daß durch den Verdünnungsprozeß keine chemischen Änderungen der gelösten Stoffe (z. B. Änderungen des Dissoziationsgrades) bewirkt werden. In einem solchen Falle würden in den Gleichungen für U' und V' die Molekülzahlen der gelösten Stoffe andere Werte haben als in denen für U und V, und daher bei der Subtraktion nicht fortfallen. Daher läßt sich folgender Satz aussprechen: Eine verdünnte Lösung besitzt die Eigenschaft, daß eine weitere Verdünnung, die ohne chemische Änderung der gelösten Stoffe verläuft, weder merkliche Volumenänderung noch merkliche Wärmetönung hervorruft, oder mit anderen Worten: Jede Volumenänderung oder Wärmetönung, die

eine verdünnte Lösung bei weiterer Verdünnung zeigt, muß einer chemischen Umwandlung unter den Molekülen der gelösten Stoffe zugeschrieben werden. (Vgl. § 97.)

§ 254. Gehen wir nun weiter zur Berechnung der Entropie S einer verdünnten Lösung. Nach (60) ist für konstante Molekülzahlen $n_0, n_1, n_2, \ldots$

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

und nach (209):

$$dS = n_0\,\frac{du_0 + p\,dv_0}{T} + n_1\,\frac{du_1 + p\,dv_1}{T} + n_2\,\frac{du_2 + pdv_2}{T} + \ldots.$$

Da nun die u und v nur von T und p, nicht aber von den n abhängen, so müssen die Koeffizienten von $n_0, n_1, n_2, \ldots$ auch einzeln vollständige Differentiale sein, d. h. es muß gewisse nur von T und p abhängige Größen s geben, derart daß

$$(210)\qquad \left\{\begin{aligned} ds_0 &= \frac{du_0 + p\,dv_0}{T} \\ ds_1 &= \frac{du_1 + p\,dv_1}{T} \\ ds_2 &= \frac{du_2 + p\,dv_2}{T} \\ &\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right.$$

Dann ist:

$$(211)\qquad S = n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \ldots + C,$$

wobei die Integrationskonstante C nicht von T und p, wohl aber von den Molekülzahlen abhängen kann.

Wenn man daher den Wert von C für irgend eine spezielle Temperatur und einen speziellen Druck in seiner Abhängigkeit von den Molekülzahlen $n_0, n_1, n_2 \ldots$ kennt, so ist dieser Wert zugleich auch der allgemeine Ausdruck von C für beliebige Temperaturen und Drucke.

Nun wollen wir für den speziellen Fall, daß die Temperatur groß und der Druck klein ist, C als Funktion der n berechnen. Bei gehöriger Steigerung der Temperatur und gehöriger Erniedrigung des Druckes wird die Lösung, welchem Aggregatzustand sie ursprünglich auch angehören mag, jedenfalls vollständig in den gasförmigen Zustand übergehen. Dabei werden in Wirklichkeit zugleich chemische und Aggregatzustandsänderungen eintreten, d. h. die Molekülzahlen n werden sich verändern, es wird

teilweise Verdampfung eintreten usw.; denn in der Natur sind nur solche Zustände realisierbar, welche stabilen Gleichgewichtszuständen hinreichend nahe liegen. Wir wollen aber den Vorgang derartig voraussetzen, daß alle Molekülzahlen ungeändert bleiben, und daß das ganze System stets nur eine einzige Phase bildet, weil nur dann auch die Größe C ihren Wert behält. Diese Voraussetzung ist deshalb gestattet, weil die Molekülzahlen n zusammen mit T und p die unabhängigen Variabeln des Systems bilden. Ein solcher Prozeß ist nur in idealem Sinne ausführbar, da er durch labile Zustände hindurchführt; allein es steht seiner Benutzung hier nichts im Wege, weil der obige Ausdruck von S nicht allein für stabile Gleichgewichtszustände, sondern für alle Zustände Gültigkeit besitzt, welche durch ganz beliebige Werte der unabhängigen Variabeln T, p, n_0, n_1, n_2 ... charakterisiert sind. Der stabile Gleichgewichtszustand geht ja aus diesen Zuständen erst durch eine weitere, unten aufzustellende Bedingung als spezieller Fall hervor.

Da bei genügend erhöhter Temperatur und erniedrigtem Druck jedes gasförmige System eine so geringe Dichte annimmt, daß man es als Mischung idealer Gase betrachten kann (§ 21 und § 43), so haben wir hierfür nach (194), unter Berücksichtigung des Umstandes, daß hier die erste Molekülart mit dem Index 0 bezeichnet ist:

$$(212)\qquad \left\{ \begin{aligned} S = n_0(C_{p_0} \log T - R \log p + k_0) + \\ n_1(C_{p_1} \log T - R \log p + k_1) + \ldots + C, \end{aligned} \right.$$

wobei C, unabhängig von T und p, den in (198) angegebenen Wert hat. Durch Vergleichung mit (211) erkennt man, daß der Ausdruck von S durch bloße Temperatur- und Druckänderungen nur dann aus (211) in (212) übergehen kann, wenn die Größe C in beiden Ausdrücken dieselbe ist, d. h. wenn nach (198)

$$C = -R(n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + \ldots).$$

Dabei sind die Konzentrationen:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}, \ldots$$

Somit wird aus (211) die Entropie einer verdünnten Lösung bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck:

$$(213)\qquad S = n_0(s_0 - R \log c_0) + n_1(s_1 - R \log c_1) + \ldots$$

Setzen wir noch zur Abkürzung die nur von T und p, nicht aber von den

Molekülzahlen n abhängigen Größen:

$$(214)\quad \begin{cases} s_0 - \dfrac{u_0 + pv_0}{T} = \varphi_0 \\ s_1 - \dfrac{u_1 + pv_1}{T} = \varphi_1 \\ s_2 - \dfrac{u_2 + pv_2}{T} = \varphi_2 \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

so wird schließlich aus (75), (213) und (209)

$$(215)\quad \Phi = n_0(\varphi_0 - R\log c_0) + n_1(\varphi_1 - R\log c_1) + n_2(\varphi_2 - R\log c_2) + \dots$$

und damit sind die thermodynamischen Eigenschaften einer verdünnten Lösung bestimmt. Die charakteristische Funktion Φ hat eine ganz ähnliche Form wie die einer Gasmischung in (199a). Der einzige Unterschied ist der, daß hier die Größen φ sämtlich von der Natur des Lösungsmittels abhängig sind.

§ 255. Wir können nun sogleich übergehen zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung für ein aus verschiedenen Phasen bestehendes System. Was zunächst die Bezeichnung betrifft, so wollen wir, wie bisher, die verschiedenen Molekülarten innerhalb einer Phase durch Zahlenindizes, die verschiedenen Phasen aber, wie im dritten Kapitel, durch beigefügte Striche unterscheiden, wobei der Einfachheit halber die erste Phase ganz ohne Striche bleiben soll. Dann wird das ganze System dargestellt durch das Symbol:

$$(216)\quad \begin{cases} n_0 m_0,\ \ n_1 m_1,\ \ n_2 m_2, \dots \mid n'_0 m'_0,\ \ n'_1 m'_1,\ \ n'_2 m'_2 \dots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mid n''_0 m''_0,\ \ n''_1 m''_1, \dots \mid \dots \end{cases}$$

Die Molekülzahlen sind mit n, die Molekulargewichte mit m bezeichnet, und die einzelnen Phasen sind durch vertikale Striche voneinander getrennt. In den allgemeinen Formeln deuten wir die Summierung über die verschiedenen Molekülarten in einer und derselben Phase durch Anschreiben der einzelnen Summenglieder an, die Summierung über verschiedene Phasen dagegen durch das Zeichen $\sum$.

Um nun die abgeleiteten Formeln anwenden zu können, wollen wir voraussetzen, daß jede Phase entweder eine Mischung idealer Gase, oder eine verdünnte Lösung darstellt. Letzteres trifft auch dann zu, wenn die Phase überhaupt nur eine einzige Molekülart enthält, wie z. B. ein chemisch

homogener fester Niederschlag aus einer flüssigen Lösung. Denn eine einzige Molekülart stellt den speziellen Fall einer verdünnten Lösung dar, in welcher die Konzentrationen aller gelösten Stoffe gleich Null sind.

§ 256. Gesetzt nun, es sei in dem System (216) eine isotherm-isobare Änderung möglich, derart, daß die Molekülzahlen $n_0, n_1, n_2, \ldots, n'_0, n'_1, n'_2, \ldots$ sich gleichzeitig um $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2, \ldots, \delta n'_0, \delta n'_1, \delta n'_2, \ldots$ ändern; dann besteht nach (79) gegen das Eintreten dieser Änderung Gleichgewicht, wenn für konstant gehaltenes T und p

$$\delta\Phi = 0$$

oder nach (215):

$$\begin{aligned}\sum(\varphi_0 - R\log c_0)\,\delta n_0 + (\varphi_1 - R\log c_1)\,\delta n_1 + (\varphi_2 - R\log c_2)\,\delta n_2 + \ldots\\ + \sum n_0\,\delta(\varphi_0 - R\log c_0) + n_1\,\delta(\varphi_1 - R\log c_1) + n_2\,\delta(\varphi_2 - R\log c_2) + \ldots = 0\end{aligned}$$

(Die Summationen $\sum$ über alle Phasen des Systems erstreckt.)

Die zweite Reihe verschwindet identisch aus denselben Gründen, die oben, im Anschluß an die Gleichung (200), entwickelt wurden. Führen wir ferner wieder die einfachen ganzzahligen Verhältnisse ein:

$$(217)\qquad \left\{\begin{aligned} &\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n'_0 : \delta n'_1 : \delta n'_2 : \ldots\\ &= \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu'_0 : \nu'_1 : \nu'_2 : \ldots,\end{aligned}\right.$$

so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum(\varphi_0 - R\log c_0)\nu_0 + (\varphi_1 - R\log c_1)\nu_1 + (\varphi_2 - R\log c_2)\nu_2 + \ldots = 0$$

oder:

$$(218)\qquad \begin{aligned}\sum \nu_0\log c_0 + \nu_1\log c_1 + \nu_2\log c_2 + \ldots &= \frac{1}{R}\sum \nu_0\varphi_0 + \nu_1\varphi_1 + \ldots\\ &= \log K.\end{aligned}$$

K hängt, ebenso wie die Größen $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \ldots$, nicht von den Molekülzahlen n ab.

§ 257. Die Abhängigkeit der Größe K von T und p ergibt sich aus ihrer Definition:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\log K}{\partial T} &= \frac{1}{R}\sum \nu_0\,\frac{\partial\varphi_0}{\partial T} + \nu_1\,\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} + \nu_2\,\frac{\partial\varphi_2}{\partial T} + \ldots\\ \frac{\partial\log K}{\partial p} &= \frac{1}{R}\sum \nu_0\,\frac{\partial\varphi_0}{\partial p} + \nu_1\,\frac{\partial\varphi_1}{\partial p} + \nu_2\,\frac{\partial\varphi_2}{\partial p} + \ldots\end{aligned}$$

Nun ist nach (214) für irgend eine unendlich kleine Änderung von T und p:

$$d\varphi_0 = ds_0 - \frac{du_0 + p\,dv_0 + v_0\,dp}{T} + \frac{u_0 + pv_0}{T^2}\,dT,$$

folglich nach (210):

$$d\varphi_0 = \frac{u_0 + pv_0}{T^2}\,dT - \frac{v_0\,dp}{T},$$

und daraus:

$$\frac{\partial\varphi_0}{\partial T} = \frac{u_0 + pv_0}{T^2}, \qquad \frac{\partial\varphi_0}{\partial p} = \frac{v_0}{T}.$$

Ebenso:

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} = \frac{u_1 + pv_1}{T^2}, \qquad \frac{\partial\varphi_1}{\partial p} = \frac{v_1}{T} \quad \text{usw.}$$

Daher ergibt sich:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{1}{RT^2}\sum(\nu_0 u_0 + \nu_1 u_1 + \ldots) + p(\nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \ldots)$$
$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{1}{RT}\sum \nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \ldots$$

Bezeichnen wir nun mit v die Volumenvergrößerung des Systems, mit r die von außen zugeführte Wärme, wenn bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die Änderung (217) vor sich geht, so ist nach dem Werte von V in (209):

$$v = \sum \nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \ldots$$

und nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie:

$$r = \sum(\nu_0 u_0 + \nu_1 u_1 + \ldots) + p(\nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \ldots).$$

Folglich:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{r}{RT^2}, \tag{219}$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{v}{RT}. \tag{220}$$

Der Einfluß der Temperatur auf die Größe K und mithin auf die Bedingung des Gleichgewichts gegen eine bestimmte chemische Reaktion wird also durch die bei dieser Reaktion eintretende Wärmetönung, der Einfluß des Druckes durch die entsprechende Volumenänderung des Systems geregelt. Geht die

Reaktion ganz ohne Wärmetönung vor sich, so hat die Temperatur gar keinen Einfluß auf das Gleichgewicht; verursacht sie keine Volumenänderung des Systems, so hat der Druck keinen Einfluß auf das Gleichgewicht (vgl. § 211 am Schluß).

Die Elimination von K aus den letzten beiden Gleichungen ergibt eine allgemeine Beziehung zwischen der Wärmetönung r und der Volumenänderung v:

$$\frac{\partial r}{\partial p} = v - T\frac{\partial v}{\partial T},$$

übereinstimmend mit der allgemeinen Gleichung (79g).

Die früheren Gleichungen (205) und (206) sind spezielle Fälle der beiden Gleichungen (219) und (220), wie man sogleich erkennt, wenn für $\log K$ der in (203a) gegebene spezielle Wert:

$$\log K = \log A - \frac{B}{T} + C \log T - \nu \log p$$

gesetzt wird.

§ 258. Mittels der Gleichung (218) lassen sich für ein chemisch veränderliches System so viel Gleichgewichtsbedingungen aufstellen, als Arten von Veränderungen möglich sind, wobei natürlich jedesmal die Größe K einen anderen Wert hat. Dies entspricht ganz den Forderungen der allgemein gültigen Gibbsschen Phasenregel (§ 204). Dabei muß man die Zahl der im System vorhandenen Molekülarten wohl unterscheiden von der Zahl der unabhängigen Bestandteile des Systems (§ 198). Nur die letztere ist für die Bestimmung der Anzahl und Art der möglichen Phasen entscheidend, während die Zahl der Molekülarten bei der Anwendung der Phasenregel gar keine Rolle spielt. Denn durch Berücksichtigung einer neuen Molekülart wird zwar die Zahl der Variabeln vermehrt, dafür wächst aber auch die Zahl der im System möglichen chemischen Umwandlungen und damit auch die der Gleichgewichtsbedingungen in demselben Betrage, so daß die Anzahl der unabhängigen Variabeln davon ganz unberührt bleibt.

§ 259. Die Gleichung (218) lehrt ferner, daß beim Gleichgewicht, vom allgemeinen Standpunkte aus betrachtet, alle im ganzen System überhaupt möglichen Molekülarten in jeder einzelnen Phase in endlicher Zahl vertreten sind, daß z. B. in einem aus einer wäßrigen Lösung ausgefallenen festen Niederschlag immer auch Wassermoleküle vorkommen, ja daß sogar bei der Berührung fester Körper, sobald man nur hinreichend lange wartet, eine teilweise Auflösung des einen in dem andern eintritt. Denn die für das Gleichgewicht maßgebende Größe K besitzt nach ihrer Definition (218) für jede überhaupt mögliche chemische Veränderung einen bestimmten

endlichen Wert, und es kann daher nach der Gleichung (218) keine der Konzentrationen c genau gleich Null werden, solange Temperatur und Druck endlich bleiben. Diese durch die Thermodynamik bedingte prinzipielle Auffassung hat sich schon nach verschiedenen Seiten hin fruchtbar gezeigt, wie z. B. in der Erklärung der Tatsache, daß weder ein Gas, noch eine Flüssigkeit, noch auch ein fester Körper jemals vollständig von den letzten Spuren fremder gelöster Stoffe befreit werden kann. Aus ihr folgt auch, daß es keine im absoluten Sinne semipermeable Wand geben kann. Denn unter allen Umständen wird sich mit der Zeit die Substanz der Wand mit jedem der in einer angrenzenden Phase befindlichen Stoffe sättigen, und daher auch jeden Stoff nach der anderen Seite wieder abgeben (vgl. § 229).

Andrerseits wird durch die genannte Auffassung die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften einer Lösung beträchtlich kompliziert, da man, um sicher zu gehen, von vornherein immer alle bei den gegebenen Bestandteilen überhaupt möglichen Arten von Molekülen als in der Lösung wirklich vorhanden annehmen muß, und erst dann Vernachlässigungen eintreten lassen darf, wenn man sich durch eine besondere Untersuchung überzeugt hat, daß einzelne Molekülarten in ihr nicht in merklichem Maße vorkommen. Auf diesen Punkt ist wahrscheinlich in manchen Fällen eine scheinbar auftretende Nichtübereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung zurückzuführen.

§ 259a. Alle vorhergehenden Sätze beziehen sich natürlich auf endliche Werte von Temperatur und Druck. Wenn sich aber die Temperatur T dem absoluten Nullpunkt nähert, so lehrt ein Blick auf die Gleichung (219), daß, wofern nur die Wärmetönung r der in Betracht kommenden Reaktion endlich bleibt, die Größe $\log K$ für unbegrenzt abnehmende Temperatur positiv oder negativ unendlich wird, je nach der Richtung der durch die Vorzeichen der Zahlen ν bezeichneten Reaktion, und daraus folgt, daß beim absoluten Nullpunkt der Temperatur die Reaktion im einen oder anderen Sinne bis zur vollständigen Beendigung verläuft, so daß schließlich die Konzentrationen der bei der Reaktion sich umbildenden Molekülarten direkt gleich Null werden.

Dies Resultat stimmt überein mit der allgemeinen Folgerung des § 144, daß bei tiefen Temperaturen die Reaktionen in der Richtung positiver Wärmetönung vor sich gehen, es präzisiert aber jene Folgerung noch weiter, da wir es hier mit einer verdünnten Lösung zu tun haben, bei der man aus dem Verhalten der Gesamtenergie im allgemeinen nicht unmittelbar auf das der freien Energie schließen kann. Wir dürfen somit ganz allgemein den Satz aussprechen: B e i u n b e g r e n z t a b n e h m e n d e r T e m p e r a t u r v e r s c h w i n d e n a u s e i n e r i m t h e r m o d y n a m i s c h e n

Gleichgewicht befindlichen Lösung alle Molekülarten, die einer Umwandlung unter Wärmeentwicklung fähig sind.

Es sollen nun einige der wichtigsten speziellen Fälle näher besprochen werden. Die Anordnung ist in erster Linie nach der Zahl der unabhängigen Bestandteile des Systems (§ 198), in zweiter nach der Zahl der Phasen eingerichtet.

§ 260. Ein unabhängiger Bestandteil in einer Phase. Nach der Phasenregel hängt der innere Zustand der Phase von zwei Variabeln ab, also z. B. von der Temperatur T und dem Druck p. Dabei kann die Phase beliebig viele Molekülarten enthalten. So wird eine Quantität flüssiges Wasser außer den einfachen H_2O-Molekülen auch Doppel- und mehrfache Moleküle, ferner Moleküle H_2 und O_2 auch H_2O_2, ferner geladene Ionen $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{HO}$ und $\overset{--}{O}$ usw. in endlichem Betrage enthalten. Die elektrischen Ladungen der Ionen spielen in der Thermodynamik keine besondere Rolle, solange nicht die elektrischen Kräfte mit den thermodynamischen in Kollision geraten, was nur und immer dann eintritt, wenn die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung eine Verteilung der Ionen in den verschiedenen Phasen des Systems verlangt, bei welcher vermöge der unveränderlichen Ladungen der Ionen freie Elektrizität im Innern einer Phase auftreten müßte. Einem solchen Zustande widersetzen sich die elektrischen Kräfte mit großer Stärke, und es tritt eine Abweichung von dem rein thermodynamischen Gleichgewicht ein, welche andrerseits durch entstehende Potentialdifferenzen zwischen den betreffenden Phasen kompensiert wird. Eine allgemeine Übersicht über diese elektromolekularen Erscheinungen läßt sich gewinnen, wenn man den Wert der Energie des Systems durch Hinzufügung elektrischer Glieder verallgemeinert. Doch beschränken wir uns hier auf die Betrachtung unelektrischer Zustände, und brauchen daher gar keine Rücksicht zu nehmen auf die elektrischen Ladungen der Ionen, die wir einfach wie andere Moleküle behandeln.

In dem vorliegenden Falle sind also die Konzentrationen sämtlicher Molekülarten durch T und p bestimmt. Eine Berechnung der Konzentrationen ist bisher nur für die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HO}$ gelungen (die Zahl der $\overset{--}{O}$-Ionen ist dagegen zu vernachlässigen) und zwar u. a. durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung, die allein von den Ionen herrührt. Nach Kohlrausch und Heydweiller ist der Dissoziationsgrad des Wassers, d. h. das Verhältnis der Masse des in Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{HO}$ gespaltenen Wassers zu der Gesamtmasse des Wassers bei 18° C.

$$14,3 \cdot 10^{-10}.$$

Diese Zahl stellt zugleich das Verhältnis der Zahl der dissoziierten Moleküle

zu der Gesamtzahl der Moleküle vor. Die Thermodynamik gestattet die Abhängigkeit der Dissoziation von der Temperatur zu berechnen.

Stellen wir nämlich die Bedingung des Gleichgewichtszustandes auf. Das Symbol des Systems ist nach (216):

$$n_0 \ \mathrm{H_2O}, \quad n_1 \ \overset{+}{\mathrm{H}}, \quad n_2 \ \overset{-}{\mathrm{HO}}.$$

Die Gesamtzahl der Moleküle sei $n = n_0 + n_1 + n_2$, die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten demnach:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}.$$

Die in Betracht kommende chemische Umwandlung:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2$$

besteht in der Dissoziation eines Moleküls $\mathrm{H_2O}$ in je ein Molekül $\overset{+}{\mathrm{H}}$ und $\overset{-}{\mathrm{HO}}$, also:

$$\nu_0 = -1 \qquad \nu_1 = 1 \qquad \nu_2 = 1.$$

Also ist nach (218) im Gleichgewichtszustand:

$$-\log c_0 + \log c_1 + \log c_2 = \log K$$

oder, da $c_1 = c_2$, und c_0 nahezu $= 1$

$$2 \log c_1 = \log K.$$

Dies ergibt für die Abhängigkeit der Konzentration c_1 von der Temperatur nach (219):

$$2 \frac{\partial \log c_1}{\partial T} = \frac{1}{R} \frac{r}{T^2}. \tag{221}$$

r, die für die Dissoziation eines Moleküls $\mathrm{H_2O}$ in die Ionen $\overset{+}{\mathrm{H}}$ und $\overset{-}{\mathrm{HO}}$ nötige Wärmezufuhr, ist nach Arrhenius gleich der Wärmetönung bei der Neutralisation einer einwertigen starken Base und Säure in verdünnter wäßriger Lösung, also in der § 97 eingeführten Bezeichnungsweise:

$$r = (\overset{+}{\mathrm{H}}, \ \overset{-}{\mathrm{Cl}}, \ \mathrm{aq}) + (\overset{+}{\mathrm{Na}}, \ \overset{-}{\mathrm{HO}}, \ \mathrm{aq}) - (\overset{+}{\mathrm{Na}}, \ \overset{-}{\mathrm{Cl}}, \ \mathrm{aq}).$$

Dies ergibt nach neueren Messungen von Wörmann:

$$r = 27\,857 - 48,5T \quad \mathrm{cal.}$$

Daraus folgt nach Gleichung (221):

$$\frac{\partial c_1}{\partial T} = \frac{1}{2 \cdot 1,985} \left(\frac{27\,857}{T^2} - \frac{48,5}{T} \right);$$

und durch Integration:

$$\log_{10} c_1 = -\frac{3047,3}{T} - 12,125 \log_{10} T + \text{konst.}$$

Diese Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Temperatur stimmt gut überein mit den Messungen der galvanischen Leitfähigkeit des reinen Wassers bei verschiedenen Temperaturen von Kohlrausch und Heydweiller, Noyes, Lundén.

Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet die Dissoziation völlig, in Übereinstimmung mit dem in § 259a abgeleiteten allgemeinen Satz.

§ 261. Ein unabhängiger Bestandteil in zwei Phasen. Das System besteht aus zwei Phasen, sagen wir einer flüssigen und einer gasförmigen oder festen. Das Symbol des Systems ist nach (216):

$$n_0 m_0 \mid n_0' m_0'.$$

Jede Phase enthält nur eine einzige Molekülgattung; doch brauchen die Moleküle in beiden Phasen nicht die nämlichen zu sein, namentlich kann ein flüssiges Molekül ein Vielfaches des gasförmigen Moleküls sein.

Wenn nun ein flüssiges Molekül verdampft oder erstarrt, so ist in unserer Bezeichnung:

$$\nu_0 = -1, \qquad \nu_0' = \frac{m_0}{m_0'},$$

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0} = 1, \qquad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1$$

folglich die Gleichgewichtsbedingung (218):

$$0 = \log K = -\varphi_0 + \frac{m_0}{m_0'} \varphi_0', \tag{221a}$$

und da K nur von T und p abhängt, so ist durch diese Gleichung eine bestimmte Beziehung zwischen p und T ausgedrückt: das Gesetz der Abhängigkeit des Verdampfungs- bzw. Schmelzdruckes von der Temperatur, und umgekehrt. Den Inhalt dieses Gesetzes erfährt man durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Größe K von p und T. Differentiiert man nämlich die letzte Gleichung vollständig, so ergibt sich:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} dT + \frac{\partial \log K}{\partial p} dp = 0$$

oder nach (219) und (220)

$$\frac{r}{T^2}\,dT - \frac{v}{T}\,dp = 0.$$

Nun ist, wenn v_0 und v'_0 die Molekularvolumina der beiden Phasen bezeichnen, die Volumenänderung des Systems bei der betrachteten Umwandlung:

$$v = \frac{m_0}{m'_0}v'_0 - v_0,$$

folglich

$$r = T\left(\frac{m_0}{m'_0}v'_0 - v_0\right)\frac{dp}{dT}$$

oder, auf die Masseneinheit bezogen:

$$\frac{r}{m_0} = T\left(\frac{v'_0}{m'_0} - \frac{v_0}{m_0}\right)\cdot\frac{dp}{dT},$$

die bekannte Carnot-Clapeyronsche Formel (111).

Wegen der weiteren Anwendungen vgl. oben das zweite Kapitel.

§ 262. Zwei unabhängige Bestandteile in einer Phase (Lösung eines Stoffes in einem homogenen Lösungsmittel). Nach der Phasenregel ist außer dem Druck und der Temperatur noch eine Variable beliebig, z. B. die in 1 Liter Lösung enthaltene Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes, wie sie durch die Analyse gemessen wird. Dann ist die Konzentration jeder einzelnen Molekülart bestimmt, mag sie durch Dissoziation, durch Assoziation, durch Hydratbildung oder durch Hydrolyse der gelösten Moleküle entstehen. Betrachten wir zunächst den einfachen Fall eines binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure in Wasser. Das Symbol des Systems ist nach (216):

$$n_0\ \mathrm{H_2O},\quad n_1\ \mathrm{H_4C_2O_2},\quad n_2\ \overset{+}{\mathrm{H}},\quad n_3\ \overset{-}{\mathrm{H_3C_2O_2}}.$$

Die Gesamtzahl der Moleküle sei:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \qquad \text{(nahe gleich } n_0\text{)}.$$

Die Konzentrationen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n},\qquad c_1 = \frac{n_1}{n},\qquad c_2 = \frac{n_2}{n},\qquad c_3 = \frac{n_3}{n}.$$

Die einzige praktisch in Betracht kommende Umwandlung

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3$$

besteht in der Dissoziation eines Moleküls $H_4C_2O_2$ in seine beiden Ionen, also

$$\nu_0 = 0, \qquad \nu_1 = -1, \qquad \nu_2 = 1, \qquad \nu_3 = 1.$$

Daher ist nach (218) im Gleichgewichtszustand:

$$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K$$

oder, da $c_2 = c_3$,

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K. \tag{222}$$

Nun ist als bekannt anzusehen die Summe:

$$c_1 + c_2 = c,$$

da die Gesamtzahl (n_1+n_2) der undissoziierten und dissoziierten Säuremoleküle und auch die Gesamtzahl n_0 der Wassermoleküle, welche $= n$ gesetzt werden kann, direkt gemessen wird. Daher lassen sich c_1 und c_2 aus den letzten beiden Gleichungen berechnen. Es folgt daraus für die Konzentrationen c_1 und c_2 der undissoziierten und der dissoziierten Moleküle, im Verhältnis zu der Gesamtkonzentration c:

$$\frac{c_1}{c} = \frac{n_1}{n_1+n_2} = 1 - \frac{K}{2c}\left(\sqrt{1+\frac{4c}{K}} - 1\right),$$

$$\frac{c_2}{c} = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{K}{2c}\left(\sqrt{1+\frac{4c}{K}} - 1\right).$$

Mit wachsender Verdünnung, also abnehmendem c, wächst das Verhältnis $\frac{c_2}{c}$ in bestimmter Weise bis gegen 1, d. h. bis zur vollständigen Dissoziation, und daraus ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von gegebener Konzentration das zuerst von Ostwald aufgestellte sogenannte Verdünnungsgesetz der binären Elektrolyte, welches in zahlreichen Fällen durch die Erfahrung bestätigt worden ist.

Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante K von der Temperatur ergibt sich hier in ganz ähnlicher Weise wie in § 260 nach Gleichung (219) durch Berücksichtigung der bei der Dissoziation auftretenden Wärmetönung. Umgekehrt läßt sich aus der Veränderlichkeit der Dissoziation mit der Temperatur die Dissoziationswärme berechnen, wie zuerst von Arrhenius gezeigt wurde.[1]

[1] Auch die Abhängigkeit der Konstante K vom Drucke p, wie sie durch die Gleichung (220) gegeben ist, wurde experimentell von Fanjung geprüft und bestätigt gefunden.

Die namentlich bei starken Elektrolyten beobachteten Abweichungen vom OSTWALDschen Verdünnungsgesetz lassen sich durch den Umstand erklären, daß die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung nicht immer ein Maß für den Dissoziationszustand liefert. Nach J. C. GHOSH[1] sind nämlich in den verdünnten Lösungen starker Elektrolyte, wie KCl und NaCl, die Salzmoleküle so gut wie vollständig in ihre Ionen dissoziiert, aber von den Ionen trägt dennoch nur ein gewisser Bruchteil zur Elektrizitätsleitung bei, weil die langsamer bewegten Ionen durch die Anziehungen der ihnen benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen zurückgehalten werden. Mit steigender Verdünnung der Lösung wächst dieser Bruchteil, wegen der Abnahme des Einflusses jener Anziehungskräfte, und daraus ergibt sich eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung, nach einem Gesetz, dessen Begründung hier nicht gegeben werden kann, weil es sich bei der elektrischen Leitung nicht um Gleichgewichtszustände handelt. Dasselbe weicht sowohl vom OSTWALDschen Verdünnungsgesetz als auch von dem unten in § 273 abgeleiteten Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung bzw. des osmotischen Druckes starker Elektrolyte in wesentlichen Punkten ab.

§ 263. Gewöhnlich wird in der Lösung eines Stoffes nicht eine einzige, sondern eine große Anzahl von chemischen Reaktionen möglich sein, und dementsprechend enthält das vollständige System eine lange Reihe von Molekülarten. Wir wollen hier beispielsweise noch den Fall eines Elektrolyten behandeln, der sich auf verschiedene Weise in Ionen spalten kann, nämlich eine wäßrige Lösung von Schwefelsäure.

Das System ist nach (216):

$$n_0\,\mathrm{H_2O}, \quad n_1\,\mathrm{H_2SO_4}, \quad n_2\,\overset{+}{\mathrm{H}}, \quad n_3\,\overset{-}{\mathrm{H}}\mathrm{SO_4}, \quad n_4\,\overset{-\,-}{\mathrm{SO}}_4\,.$$

Die Gesamtzahl der Moleküle ist:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \qquad \text{(nahe gleich } n_0).$$

Die Konzentrationen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}, \quad c_4 = \frac{n_4}{n}.$$

Hier kommen zwei verschiedenartige Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_4$$

[1]Inanendra Chandra GHOSH, Trans. Chem. Soc. 1918, vol. 113, p. 449.

in Betracht, nämlich erstens die Spaltung eines Moleküls H_2SO_4 in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $H\overset{-}{S}O_4$:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = -1 \qquad \nu_2 = 1 \qquad \nu_3 = 1 \qquad \nu_4 = 0,$$

zweitens die Spaltung eines Ions $H\overset{-}{S}O_4$ in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{--}{SO_4}$:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = 0 \qquad \nu_2 = 1 \qquad \nu_3 = -1 \qquad \nu_4 = 1.$$

Daher gelten nach (218) im Gleichgewichtszustand die beiden Bedingungen:

$$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K$$
$$\log c_2 - \log c_3 + \log c_4 = \log K'$$

oder:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = K,$$
$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = K'.$$

Hierzu kommt noch die Bedingung, welche ausspricht, daß in der Gesamtmenge des gelösten Stoffes die Zahl der SO_4-Radikale $(n_1 + n_3 + n_4)$ halb so groß ist als die der H-Atome $(2n_1 + n_2 + n_3)$; denn sonst enthielte das System mehr als zwei unabhängige Bestandteile. Diese Bedingung lautet:

$$2c_4 + c_3 = c_2.$$

Endlich ist als gegeben anzusehen die Gesamtmenge der gelösten Schwefelsäure, also

$$c_1 + c_3 + c_4 = c.$$

Die letzten vier Gleichungen ergeben für die vier Konzentrationen c_1, c_2, c_3, c_4 bestimmte Werte, wodurch der Gleichgewichtszustand gefunden ist.[1]

Für eine genauere Rechnung müßte man in der Lösung jedenfalls noch andere Molekülarten berücksichtigen. Jede neue Molekülart bedingt eine neue Unbekannte, aber auch eine neue Art der Umwandlung und daher eine neue Bedingung für das Gleichgewicht, so daß der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt bleibt.

§ 264. Zwei unabhängige Bestandteile in zwei Phasen. Nach der Phasenregel ist der Gleichgewichtszustand durch zwei Variable, etwa

[1] Vgl. hierzu die Berechnungen von J. B. Goebel, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **71**, S. 652, 1910.

Temperatur und Druck, bestimmt. Zur besseren Übersicht über dies weite Gebiet von Erscheinungen empfiehlt es sich, hier zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem nur eine der beiden Phasen beide Bestandteile in merklichen Mengen enthält, oder beide Phasen beide Bestandteile enthalten.

Nehmen wir zunächst den einfacheren Fall, daß die eine (erste) Phase beide Bestandteile, die andere (zweite) Phase dagegen nur einen einzigen Bestandteil enthält. Genau genommen ist nach § 259 diese Voraussetzung niemals zutreffend, aber sie genügt doch in sehr vielen Fällen bis auf unmeßbar kleine Fehler den beobachtbaren Tatsachen. Die Anwendung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (218) auf diesen Fall führt auf ganz verschiedene Gesetze, je nachdem der in der zweiten Phase isoliert vorkommende Bestandteil in der ersten Phase als gelöster Stoff oder als Lösungsmittel (§ 249) auftritt. Wir scheiden daher den Fall noch in zwei Unterabteilungen.

§ 265. Der in der zweiten Phase isoliert vorkommende Bestandteil bildet in der ersten Phase den gelösten Stoff. Ein Beispiel dafür ist die Absorption eines Gases, z. B. Kohlensäure, in einer Flüssigkeit von verhältnismäßig unmerklich kleiner Dampfspannung, z. B. Wasser bei einer nicht zu hohen Temperatur.

Das Symbol des aus zwei Phasen bestehenden Systems ist nach (216):

$$n_0 \mathrm{H_2O}, \quad n_1 \mathrm{CO_2} \,|\, n_0' \mathrm{CO_2}.$$

Wir setzen hierbei voraus, daß das gasförmige Molekül CO_2 identisch ist mit dem gelösten Molekül CO_2. Der allgemeinere Fall wird weiter unten im § 274 behandelt werden. Die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten des Systems in den beiden Phasen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \qquad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Die in Betracht kommende Umwandlung:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_0'$$

besteht hier in der Verdampfung eines Moleküls Kohlensäure aus der Lösung, also:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = -1 \qquad \nu_0' = 1.$$

Die Gleichgewichtsbedingung (218):

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_0' \log c_0' = \log K$$

wird daher hier:

$$-\log c_1 = \log K, \tag{223}$$

d. h. bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck (wodurch K bestimmt ist) ist auch die Konzentration c_1 des Gases in der Lösung bestimmt. Die Änderung der Konzentration mit Druck und Temperatur ergibt sich durch Substitution der letzten Gleichung in die Gleichungen (219) und (220). Es folgt daraus:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial p} = \frac{1}{R}\frac{v}{T} \tag{224}$$

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial T} = -\frac{1}{R}\frac{r}{T^2}. \tag{225}$$

v ist die bei der isotherm-isobaren Verdampfung eines Moleküls CO_2 eintretende Volumenzunahme des Systems, r die dabei von außen aufzunehmende Wärmemenge. Da nun v nahezu das Volumen eines Moleküls gasförmiger Kohlensäure darstellt, so kann man nach (16) angenähert setzen:

$$v = \frac{RT}{p}$$

und die Gleichung (224) ergibt:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial p} = \frac{1}{p}.$$

Integriert:

$$\log c_1 = \log p + \text{konst.}$$

oder:

$$c_1 = C \cdot p, \tag{226}$$

d. h. die Konzentration des gelösten Gases ist proportional dem Druck des freien Gases über der Lösung (Gesetz von Henry). Der Proportionalitätsfaktor C, der ein Maß für die Löslichkeit des Gases abgibt, hängt noch von der Temperatur ab; in welcher Weise, lehrt die Gleichung (225), die mit (226) kombiniert ergibt:

$$\frac{\partial \log C}{\partial T} = -\frac{1}{R}\frac{r}{T^2}.$$

Erfolgt also die Verdampfung des Gases aus der Lösung unter Wärmezufuhr von außen, so ist r positiv, und die Löslichkeit nimmt mit steigender

Temperatur ab. Umgekehrt läßt sich aus der Veränderlichkeit von C mit der Temperatur die Wärmetönung r bei der Absorption berechnen. Es ergibt sich:

$$r = -\frac{RT^2}{C} \cdot \frac{\partial C}{\partial T}.$$

Nach den Versuchen von Naccari und Pagliani ist bei 20° C. ($T = 293$) die Löslichkeit von Kohlensäure in Wasser, ausgedrückt in einer Einheit, auf die es hier nicht ankommt: $0,8928$, und ihr Temperaturkoeffizient: $-0,02483$, und daher mit Berücksichtigung von (34):

$$r = \frac{1,985 \cdot 293^2 \cdot 0,02483}{0,8928} = 4700 \ \text{cal.}$$

Thomson fand für die Wärmetönung bei der Absorption eines Moleküls Kohlensäure in Wasser 5880 cal. Der Fehler liegt (nach Nernst) wohl auf Seite der Messung des Löslichkeitskoeffizienten.

Von dem ganzen Betrage der Wärmetönung entfällt nach (48) der Teil:

$$RT \ \text{oder} \ 1,985 \cdot 293 = 590 \ \text{cal.}$$

auf die äußere Arbeit.

§ 266. Ein weiteres hierher gehöriges Beispiel ist die Sättigung eines flüssigen Lösungsmittels mit einem schwerlöslichen Salze, z. B. Bernsteinsäure in Wasser. Das Symbol dieses Systems ist nach (216):

$$n_0 \, \mathrm{H_2O}, \quad n_1 \, \mathrm{H_6C_4O_4} \,|\, n_0' \, \mathrm{H_6C_4O_4}$$

wenn man von der geringen Dissoziation der Säure in der Lösung absieht. Die Berechnung des Gleichgewichtszustandes ergibt genau in der nämlichen Bezeichnung wie in (223):

$$-\log c_1 = \log K,$$

also bestimmt durch Temperatur und Druck; ferner nach (219):

$$r = -RT^2 \frac{\partial \log c_1}{\partial T}. \tag{227}$$

Mittels dieser Gleichung berechnete zuerst van't Hoff r aus der Löslichkeit der Bernsteinsäure bei 0° (2,88) und bei 8,5° (4,22). Es ist dann nahezu:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial T} = \frac{\overset{e}{\log} 4,22 - \overset{e}{\log} 2,88}{8,5} = 0,04494.$$

Daraus folgt für $T = 273$ in Kalorien:

$$r = -1,985 \cdot 273^2 \cdot 0,04494 = -6600 \text{ cal},$$

d. h. beim Ausfällen eines Moleküls fester Substanz aus der Lösung werden 6600 cal nach außen abgegeben. BERTHELOT fand dagegen als Lösungswärme 6700 cal.

Betrachtet man r als von der Temperatur unabhängig, was in manchen Fällen in erster Annäherung gestattet sein wird, so läßt sich die Gleichung (227) nach T integrieren und liefert:

$$\log c_1 = \frac{r}{RT} + \text{konst.}$$

§ 267. Die Beziehung (227) zwischen der Lösungswärme und dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit wird ungültig, wenn das Salz in der Lösung eine merkliche chemische Umbildung, z. B. Dissoziation, erleidet. Dann sind in der Lösung neben den normalen Molekülen auch dissoziierte vorhanden, wie z. B. in folgendem System von Wasser und Silberacetat:

$$n_0\,\mathrm{H_2O}, \quad n_1\,\mathrm{AgH_3C_2O_2}, \quad n_2\,\overset{+}{\mathrm{Ag}}, \quad n_3\,\mathrm{H_3\overset{-}{C}_2O_2} \,|\, n_0'\,\mathrm{AgH_3C_2O_2}.$$

Hier ist die Gesamtzahl aller Moleküle in der Lösung:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \qquad (\text{nahe gleich } n_0),$$

dann sind die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten in beiden Phasen:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}, \quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Die möglichen Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_0',$$

bestehen erstens in der Ausfällung eines Moleküls Silberacetat aus der Lösung:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 0, \quad \nu_0' = 1,$$

zweitens in der Dissoziation eines Moleküls Silberacetat:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_0' = 0.$$

Es gelten also nach (218) die beiden Gleichgewichtsbedingungen:

erstens: $$-\log c_1 = \log K,$$
zweitens: $$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K'$$

oder, da $c_2 = c_3$

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K',$$

d. h. bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck ist erstens die Konzentration c_1 der undissoziierten Moleküle in der mit dem Salz gesättigten Lösung eine ganz bestimmte, und zweitens bestimmt sich die Konzentration c_2 der dissoziierten Moleküle aus der der undissoziierten c_1 nach dem schon oben unter (222) abgeleiteten Dissoziationsgesetz eines Elektrolyten. Da nun durch die Messung der Löslichkeit der Wert von $c_1 + c_2$, durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung aber der Wert von c_2 gefunden wird, so lassen sich hieraus die Größen K und K' für irgend eine beliebige Temperatur berechnen. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur liefert dann nach (219) ein Maß einerseits für die bei der Ausfällung eines undissoziierten Moleküls aus der Lösung, andrerseits für die bei der Dissoziation eines gelösten Moleküls auftretende Wärmetönung, und daraus ergibt sich nach van't Hoff eine Methode, um aus der gemessenen Löslichkeit des festen Salzes und der gemessenen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen die wirkliche Lösungswärme des Salzes zu berechnen, d. h. die Wärmetönung, die eintritt, wenn ein Molekulargewicht des festen Salzes aufgelöst und außerdem der Bruchteil $\frac{dc_2}{(dc_1 + dc_2)}$ in seine Ionen dissoziiert wird, so wie es dem tatsächlichen Lösungsvorgang entspricht.

§ 268. Der in der zweiten Phase isoliert vorkommende Bestandteil bildet in der ersten Phase das Lösungsmittel. Dieser Fall findet sich immer dann verwirklicht, wenn sich aus einer Lösung beliebigen Aggregatzustandes das reine Lösungsmittel in einem anderen Aggregatzustand, z. B. durch Gefrieren, Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren, ausscheidet. Der allgemeine Typus eines solchen aus zwei Phasen bestehenden Systems ist nach (216):

$$n_0 m_0,\ n_1 m_1,\ n_2 m_2,\ n_3 m_3,\ \ldots \mid n_0' m_0',$$

wobei noch offen gelassen ist, ob das Lösungsmittel in den beiden Aggregatzuständen gleiches oder verschiedenes Molekulargewicht besitzt. Die Summe der Molekülzahlen in der Lösung ist:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \ldots \qquad (\text{nahe gleich } n_0).$$

Die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad \ldots \quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Eine mögliche Umwandlung:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_0'$$

ist der Austritt eines Moleküls des Lösungsmittels aus der ersten Phase in die zweite, d. h.

$$(228) \qquad \nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \ \ldots \ \nu_0' = \frac{m_0}{m_0'}.$$

Das Gleichgewicht erfordert also nach (218) die Bedingung:

$$-\log c_0 + \frac{m_0}{m_0'} \log c_0' = \log K$$

und mit Berücksichtigung der obigen Werte von c_0 und c_0'

$$\log \frac{n}{n_0} = \log K.$$

Nun ist

$$\frac{n}{n_0} = 1 + \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_0},$$

also, da der Bruch rechts sehr klein ist:

$$(229) \qquad \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_0} = \log K.$$

Nach der allgemeinen Definition in (218) ist hier:

$$\log K = \frac{1}{R}(\nu_0\varphi_0 + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \ldots + \nu_0'\varphi_0'),$$

folglich mit Berücksichtigung der Werte der ν in (228):

$$(230) \qquad \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_0} = \frac{1}{R}\left(\frac{m_0}{m_0'}\varphi_0' - \varphi_0\right) = \log K.$$

Nach dieser Gleichung ist der Ausdruck rechts, oder $\log K$, ebenfalls sehr klein.

Nehmen wir einmal den speziellen Fall, daß die Zahl der gelösten Moleküle $n_1 + n_2 + \ldots$ ganz verschwindet und mithin statt der Lösung das reine Lösungsmittel vorhanden ist. Dann erhalten wir nach (230):

$$0 = \log K = \frac{m_0\varphi_0'}{m_0'} - \varphi_0,$$

also die Gleichung (221a), welche die Bedingung ausspricht, die T und p erfüllen müssen, wenn sich das reine Lösungsmittel in zwei Aggregatzuständen nebeneinander befindet. Dann kann man entweder den Druck (Dampfspannung) als abhängig von der Temperatur, oder die Temperatur (Siedepunkt, Schmelzpunkt) als abhängig vom Druck betrachten.

Kehren wir nun zur Gleichung (230) zurück. Nach ihr bewirkt jede Auflösung fremder Moleküle $n_1, n_2, n_3, \dots$ eine entsprechende Abweichung von der für das reine Lösungsmittel gültigen Beziehung zwischen Druck und Temperatur, und zwar hängt, wie man sieht, diese Abweichung lediglich von der Gesamtzahl der gelösten Moleküle, nicht aber von ihrer Natur ab. Man kann dies ausdrücken, indem man entweder p oder T als unabhängige Variable benutzt. Im ersten Falle sagt man: Bei einem bestimmten Druck p ist die Siede- oder Gefriertemperatur T der Lösung eine andere als die des reinen Lösungsmittels (T_0); im zweiten Falle: Bei einer bestimmten Temperatur T ist der Dampfdruck oder Erstarrungsdruck p der Lösung ein anderer als der des reinen Lösungsmittels (p_0). Berechnen wir die Abweichungen in beiden Fällen.

§ 269. Ist T_0 die Siede- oder Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels beim Druck p, so ist nach (221a):

$$(\log K)_{T=T_0} = 0,$$

und durch Subtraktion von (230) ergibt sich:

$$\log K - (\log K)_{T=T_0} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}.$$

Da nun T wenig von T_0 abweicht, so kann man nach dem Taylorschen Satze mit Benutzung von (219) schreiben:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} \cdot (T - T_0) = \frac{r}{RT_0^2}(T - T_0) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0},$$

und daraus folgt:

$$T - T_0 = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} \cdot \frac{RT_0^2}{r}. \tag{231}$$

Dies ist das zuerst von van't Hoff abgeleitete Gesetz der Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung; für das Gefrieren ist r (die beim Gefrieren eines flüssigen Moleküls von außen zugeführte Wärme) negativ. Da n_0 und r nur miteinander multipliziert vorkommen, so erfährt man aus dieser Formel nichts über die Molekülzahl n_0 und das Molekulargewicht m_0 des flüssigen

Lösungsmittels. Wenn r in Kalorien ausgedrückt wird, so hat man nach (34) für R 1,985 zu setzen.

So ist für die Verdampfung von 1 Liter Wasser unter Atmosphärendruck nahezu $n_0 r = 1000 \cdot 539$ cal, $T_0 = 373$, und daher die Siedepunktserhöhung einer verdünnten wäßrigen Lösung:

$$\begin{aligned} T - T_0 &= \frac{1,985 \cdot 373^2}{1000 \cdot 539}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \\ &= 0.51^\circ \cdot (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \end{aligned} \tag{232}$$

Ferner ist für das Gefrieren von 1 Liter Wasser unter Atmosphärendruck nahezu $n_0 r' = -1000 \cdot 80$ cal, $T_0' = 273$, und daher die Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten wäßrigen Lösung:

$$\begin{aligned} T_0' - T &= \frac{1,985 \cdot 273^2}{1000 \cdot 80}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \\ &= 1,85^\circ (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \end{aligned} \tag{233}$$

§ 270. Ist p_0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T, so ist nach (221a):

$$(\log K)_{p=p_0} = 0,$$

und durch Subtraktion von (230) ergibt sich:

$$\log K - (\log K)_{p=p_0} = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0}.$$

Da nun p wenig von p_0 abweicht, so kann man statt dessen mit Benutzung von (220) schreiben:

$$\frac{\partial \log K}{\partial p}(p - p_0) = -\frac{v}{RT}(p - p_0) = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0},$$

und daraus folgt, wenn v gleichgesetzt wird dem Volumen der bei der Verdampfung eines flüssigen Moleküls entstehenden gasförmigen Moleküle: $v = \dfrac{m_0}{m_0'}\dfrac{RT}{p}$

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{m_0'}{m_0} \cdot \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0}. \tag{234}$$

Dies ist das zuerst von VAN'T HOFF abgeleitete Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung. Da n_0 und m_0 nur miteinander multipliziert

vorkommen, so erfährt man auch aus dieser Formel nichts über das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels. Häufig findet sich diese Beziehung in der Form ausgesprochen, daß die relative Dampfdruckerniedrigung das Verhältnis der Zahl der gelösten Moleküle $(n_1+n_2+n_3+\ldots)$ zu der Zahl der Moleküle des Lösungsmittels n_0, oder, was bei verdünnten Lösungen auf dasselbe hinauskommt, aller Moleküle der Lösung n angibt. Dieser Satz ist jedoch, wie hier ersichtlich, nur dann richtig, wenn $m_0' = m$, d. h. wenn man den Molekülen des Lösungsmittels in der Lösung dasselbe Molekulargewicht zuschreiben darf, wie im Dampfe. Dies wird aber im allgemeinen, z. B. für Wasser, nicht zutreffen, und es ist daher nicht überflüssig, zu betonen, daß man durch die relative Dampfspannungserniedrigung einer verdünnten Lösung ebensowenig wie durch ihren Siedepunkt oder Gefrierpunkt irgend etwas über das Molekulargewicht des Lösungsmittels in der Lösung erfahren kann. Unter allen Umständen ergibt sich aus diesen Messungen immer nur die Gesamtzahl $(n_1+n_2+\ldots)$ der in der Lösung vorhandenen fremden Moleküle.

§ 271. Es ist von Interesse, die in den letzten Paragraphen abgeleiteten speziellen Beziehungen mit den früher für die nämlichen physikalischen Systeme auf Grund allgemeinerer Voraussetzungen, unabhängig von jeder Molekulartheorie, in § 224, § 226, § 228 aufgestellten entsprechenden Gleichungen zu kombinieren.

Zu diesem Zweck müssen wir nach unserer jetzigen Bezeichnung für das dortige c nach (162) setzen:

$$c = \frac{M_2}{M_1} = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \ldots}{n_0 m_0}. \tag{235}$$

Ferner ist zu bedenken, daß das dortige m, das Molekulargewicht des dampfförmigen Lösungsmittels, hier mit m_0', und das dortige auf die Masseneinheit des Lösungsmittels bezogene r hier mit $\frac{r}{m_0}$ zu bezeichnen ist.

Durch Ausführung dieser Substitutionen werden in der Tat die damaligen Gleichungen (181) und (183) identisch mit den jetzigen (234) und (231), wenn man jedesmal der dort auftretenden für alle diese Gesetzmäßigkeiten charakteristischen positiven Größe φ den Wert beilegt:

$$\varphi = \frac{R(n_1+n_2+\ldots)}{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \ldots}. \tag{236}$$

§ 272. Auch der Betrag des osmotischen Druckes P ergibt sich natürlich aus der früheren allgemeinen Formel (190), wenn man darin den soeben in (236) abgeleiteten Wert der charakteristischen Größe φ und für c den

Ausdruck (235) setzt:

$$P = \frac{RT}{n_0 m_0 v}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots). \tag{237}$$

Hier bedeutet v, wie früher, das spezifische Volumen der Lösung, also das Produkt $n_0 m_0 v$ nahezu das ganze Volumen der Lösung: V, und daraus folgt:

$$P = \frac{RT}{V}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots), \tag{238}$$

die bekannte VAN'T HOFFsche Beziehung, die nach (16) identisch ist mit der Zustandsgleichung einer Mischung idealer Gase mit den Molekülzahlen $n_1, n_2, n_3, \ldots$.

Jeder der in den letzten Paragraphen abgeleiteten Sätze enthält eine Methode zur Bestimmung der Gesamtzahl $(n_1 + n_2 + \ldots)$ der in einer verdünnten Lösung vorhandenen fremden Moleküle. Wenn diese durch eine derartige Messung gefundene Zahl eine Abweichung zeigt von der aus dem Prozentgehalt der Lösung unter der Annahme normaler Moleküle berechneten Zahl, so muß also nach der entwickelten Theorie notwendig eine chemische Veränderung der gelösten Moleküle durch Dissoziation, Assoziation oder dgl. eingetreten sein, — eine Folgerung, die große Bedeutung erlangt hat für die Beurteilung der chemischen Natur verdünnter Lösungen.

Der Zusammenhang zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und der Molekülzahl des gelösten Stoffes ist zuerst von RAOULT experimentell mit voller Schärfe nachgewiesen worden, thermodynamisch begründet und erweitert wurde er von VAN'T HOFF mittels seiner Theorie des osmotischen Druckes. Die volle Durchführung auch für Elektrolyte hat ARRHENIUS ermöglicht durch seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation, während unabhängig davon auch die Thermodynamik gerade auf dem hier beschriebenen Wege zu der Forderung chemischer Umwandlungen gelöster Stoffe in verdünnten Lösungen geführt hat.

§ 273. Alle in den letzten Paragraphen besprochenen Schlußfolgerungen gründen sich auf die in den Gleichungen (209) ausgedrückte Voraussetzung, daß die Energie und das Volumen einer verdünnten Lösung lineäre Funktionen der Molekülzahlen sind. Daher liegt es nahe, für die auffallenden Abweichungen, welche sich hinsichtlich des Einflusses der Verdünnung auf die Gefriertemperatur bzw. den osmotischen Druck der Lösungen starker Elektrolyte gegenüber dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz (§ 262) aus vielen Messungen ergeben haben, jene Gleichungen verantwortlich zu machen, und in der Tat gelangt man durch eine schon oben im § 252 angedeutete Verallgemeinerung derselben auf Grund der von J. CH. GHOSH für die

elektrische Leitfähigkeit starker Elektrolyte eingeführten Vorstellungen zu einer mit den vorliegenden Messungen gut übereinstimmenden Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung von der Verdünnung. Das soll im folgenden für das spezielle Beispiel eines binären Elektrolyten, etwa KCl oder NaCl, gezeigt werden.

Nach J. Ch. Ghosh sind alle gelösten Moleküle vollständig in ihre Ionen dissoziiert. Daher ist das Symbol des Systems nach (216):

$$n_0 m_0, \;\; n_1 m_1, \;\; n_2 m_2 \mid n_0' m_0',$$

wo n_0, n_0', m_0 und m_0' die Molekülzahlen und die Molekulargewichte des Lösungsmittels (Wasser) in den beiden aneinandergrenzenden Phasen, $n_1 = n_2$, m_1 und m_2 die Ionenzahlen und -gewichte in der verdünnten Lösung bezeichnen.

Die Konzentrationen aller Molekülzahlen sind bis auf verschwindend kleine Größen:

$$\text{(238a)} \quad \left\{ \begin{aligned} c_0 &= \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2} = 1 - \frac{2n_1}{n_0} = 1 - 2c \\ c_1 &= c_2 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_0} = c \\ c_0' &= \frac{n_0'}{n_0'} = 1. \end{aligned} \right.$$

Zur Bestimmung des Ausdrucks der charakteristischen Funktion Φ der Lösung bedienen wir uns der nämlichen Methode wie in den §§ 250 bis 254, nur mit dem Unterschied, daß wir jetzt, gemäß den Ausführungen des § 252, in dem Ausdruck der Energie der Lösung:

$$U = n_0 u_0 + n_1 (u_1 + u_2)$$

den Koeffizienten von n_1 noch als abhängig von der Konzentration $\frac{n_1}{n_0} = c$ annehmen. Da mit verschwindendem c, oder mit unbegrenzt wachsendem n_0 bei konstantem n_1, das Korrektionsglied jedenfalls verschwindet, so bedeutet dasselbe die zur vollständigen Trennung der Ionen erforderliche Energie, oder das elektrische Potential der Ionen aufeinander, wird also annähernd umgekehrt proportional sein der mittleren Entfernung zweier benachbarter entgegengesetzt geladener Ionen voneinander, oder, was im wesentlichen auf dasselbe hinauskommt, direkt proportional der dritten Wurzel aus der Konzentration c.

Wir setzen daher statt (209):

$$\text{(238b)} \qquad U = n_0 u_0 + n_1 \left(\overline{u} - \beta \cdot \sqrt[3]{c} \right),$$

wo $\overline{u}$ noch von Temperatur und Druck abhängt, während wir die positive Größe β als konstant betrachten.

Damit sind alle weiteren Schritte zur Bestimmung von Φ vorgezeichnet. Die Betrachtung der mit dem Druck p multiplizierten Glieder können wir uns ersparen, indem wir p als verschwindend klein voraussetzen. Für die Entropie der Lösung ergibt sich dann wie in (211):

$$S = n_0 s_0 + n_1 \overline{s} + C,$$

wo

$$d\overline{s} = \frac{d\overline{u}}{T}$$

und

$$C = -R(n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2),$$

endlich für die charakteristische Funktion der Lösung statt (215):

$$\Phi = S - \frac{U}{T} = n_0 \varphi_0 + n_1 \left(\overline{\varphi} + \frac{\beta}{T} \sqrt[3]{c} \right) + C, \tag{238c}$$

wo

$$\overline{\varphi} = \overline{s} - \frac{\overline{u}}{T}.$$

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase erfordert die Bedingung:

$$\delta\Phi + \delta\Phi' = 0,$$

also, wenn man wie in (228) setzt:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_0' = -1 : 0 : 0 : \frac{m_0}{m_0'}$$

und ferner bedenkt, daß dann:

$$\delta c = -\frac{n_1}{n_0^2}\,\delta n_0, \qquad \delta C = -R \log c_0 \cdot \delta n_0$$

$$-\varphi_0 + n_1 \cdot \frac{1}{3}\frac{\beta}{T} c^{-2/3} \frac{n_1}{n_0^2} + R \log c_0 + \frac{m_0}{m_0'} \varphi_0' = 0,$$

oder nach (238a):

$$\frac{1}{R} \left(\frac{m_0}{m_0'} \varphi_0' - \varphi_0 \right) = \log K = 2c - \frac{1}{3}\,\frac{\beta}{RT} c^{4/3}. \tag{238d}$$

Diese Beziehung tritt an die Stelle der früheren Gleichung (230) und liefert für die Gefrierpunktsänderung an Stelle des einfachen VAN'T HOFFschen Gesetzes (231) den Ausdruck:

$$T - T_0 = 2c\left(1 - \frac{1}{6}\frac{\beta}{RT}\sqrt[3]{c}\right) \cdot \frac{RT^2}{r} \tag{238e}$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der bisherigen Messungen.[1]

Die Verallgemeinerung der entwickelten Theorie auf teilweise dissoziierte Elektrolyte liegt auf der Hand und zeigt uns die vollkommene Analogie mit der Theorie der gewöhnlichen Zustandsgleichung eines Gases. Ebenso nämlich wie die Abweichungen in dem Verhalten eines Gases von den Gesetzen idealer Gase auf zwei gänzlich verschiedene Ursachen: auf chemische Wirkungen (Dissoziation) oder auf physikalische Wirkungen (Anziehungskräfte zwischen den unveränderlichen Molekülen) zurückgeführt werden können (§ 43), genau so kann auch die Veränderlichkeit, welche der Quotient der Gefrierpunktserniedrigung durch die Konzentration der gelösten Moleküle bei fortschreitender Verdünnung zeigt, bedingt sein entweder durch chemische Veränderungen oder durch physikalische Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen. Je nachdem die eine oder die andere Ursache oder beide zugleich wirksam sind, erhält man für den Einfluß der fortschreitenden Verdünnung das OSTWALDsche, das GHOSHsche, oder ein allgemeineres, die beiden genannten als spezielle Fälle enthaltendes Verdünnungsgesetz.

§ 274. Jede der beiden Phasen enthält beide Bestandteile in merklicher Menge. Der wichtigste hierhergehörige Fall ist der der Verdampfung einer flüssigen Lösung, in welcher nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der gelöste Stoff flüchtig ist. Da die Anwendbarkeit der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (218) auf eine Mischung idealer Gase nicht davon abhängt, ob die Mischung als eine verdünnte Lösung angesehen werden kann, so gilt jene Gleichung hier in entsprechender Annäherung ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung des Dampfes, während dagegen die Flüssigkeit als verdünnte Lösung angenommen werden muß.

Im allgemeinen erhält man nach (216) als Symbol des Systems:

$$n_0\, m_0,\;\; n_1\, m_1,\;\; n_2\, m_2, \ldots \mid n_0'\, m_0',\;\; n_1'\, m_1',\;\; n_2'\, m_2', \ldots,$$

wobei wie bisher die Ziffer 0 sich auf das Lösungsmittel, die Ziffern 1, 2, 3,... sich auf die verschiedenen Molekülarten der gelösten Stoffe

[1] Vgl. NOYES und FALK, J. Amer. Chem. Soc. **32**, p. 101, 1910; J. CH. GHOSH, Trans. Chem. Soc. **113**, p. 707, 790, 1918.

beziehen. Durch die Hinzufügung der Striche bei den Molekulargewichten (m'_0, m'_1, $m'_2, \ldots$) ist die Möglichkeit offen gelassen, daß die verschiedenen Molekülarten im Dampfe ein anderes Molekulargewicht besitzen als in der Flüssigkeit.

In der Flüssigkeit ist die Gesamtzahl der Moleküle:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \ldots \qquad \text{(nahe gleich } n_0\text{)}.$$

Im Dampf sei dieselbe:

$$n' = n'_0 + n'_1 + n'_2 + \ldots$$

Dann sind die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten in der Flüssigkeit:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad \ldots,$$

im Dampf:

$$c'_0 = \frac{n'_0}{n'}, \qquad c'_1 = \frac{n'_1}{n'}, \qquad c'_2 = \frac{n'_2}{n'}. \quad \ldots$$

Da das hier betrachtete System verschiedene Arten von Veränderungen erleiden kann, so sind auch verschiedene Gleichgewichtsbedingungen zu erfüllen, deren jede sich auf eine bestimmte Umwandlungsart bezieht. Betrachten wir zuerst diejenige Veränderung:

$$\begin{aligned} &\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu'_0 : \nu'_1 : \nu'_2 : \ldots \\ &= \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n'_0 : \delta n'_1 : \delta n'_2 : \ldots, \end{aligned}$$

welche in der Verdampfung eines gelösten Moleküls der ersten Art besteht, so ist:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \ \ldots \quad \nu'_0 = 0, \quad \nu'_1 = \frac{m_1}{m'_1}, \quad \nu'_2 = 0, \ \ldots$$

und die Gleichgewichtsbedingung (218) wird:

$$-\log c_1 + \frac{m_1}{m'_1} \log c'_1 = \log K$$

oder:

$$\frac{c_1'^{\frac{m_1}{m'_1}}}{c_1} = K.$$

Diese Gleichung spricht den NERNSTschen Verteilungssatz aus. Wenn der gelöste Stoff in beiden Phasen das nämliche Molekulargewicht besitzt ($m_1' = m_1$), so besteht im Gleichgewicht ein festes, nur von Druck und Temperatur abhängiges, von der Anwesenheit der übrigen Molekülarten aber unabhängiges Verhältnis der Konzentrationen c_1 und c_1' in der Flüssigkeit und im Dampf. Wenn aber der gelöste Stoff etwa in der Flüssigkeit sich polymerisiert, so tritt die in der letzten Gleichung geforderte Beziehung an die Stelle des einfachen Verhältnisses.

Betrachten wir andrerseits die Veränderung, welche besteht in der Verdampfung eines Moleküls des Lösungsmittels. Dann ist:

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \ \dots \quad \nu_0' = \frac{m_0}{m_0'}, \nu_1' = 0, \quad \nu_2' = 0, \ \dots$$

und die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$-\log c_0 + \frac{m_0}{m_0'} \log c_0' = \log K.$$

Hierin ist:

$$-\log c_0 = \log \frac{n}{n_0} = \log \left(1 + \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}\right)$$

$$= \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}, \tag{239}$$

folglich:

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} + \frac{m_0}{m_0'} \log c_0' = \log K, \tag{240}$$

wobei die Quotienten $\frac{n_1}{n_0}$, $\frac{n_2}{n_0}, \dots$, die Konzentrationen der gelösten Moleküle in der Flüssigkeit, kleine Werte haben. Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden:

E n t w e d e r bilden die Moleküle m_0 im Dampf nur einen kleinen oder wenigstens nur einen mäßigen Teil der Gesamtzahl der Dampfmoleküle. Dann kann man die kleinen Zahlen $\frac{n_1}{n_0}$, $\frac{n_2}{n_0} \dots$ gegen den log vernachlässigen und schreiben:

$$\frac{m_0}{m_0'} \log c_0' = \log K.$$

Ein Beispiel hierfür bietet die Verdampfung einer verdünnten Lösung, wenn das Lösungsmittel nicht sehr stark flüchtig ist, z. B. Alkohol in Wasser.

O d e r: Die Moleküle m_0 sind im Dampf den übrigen Molekülen an Zahl stark überlegen, wie z. B. wenn in der flüssigen Phase Alkohol das

Lösungsmittel, Wasser der gelöste Stoff ist. Dann ist c_0' nahe $= 1$, und man kann jene Vereinfachung der Gleichgewichtsbedingung nicht ohne merklichen Fehler vornehmen; vielmehr hat man wie in (239)

$$\log c_0' = -\frac{n_1' + n_2' + \dots}{n_0'},$$

wodurch die Gleichung (240) wird:

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} - \frac{m_0}{m_0'} \cdot \frac{n_1' + n_2' + \dots}{n_0'} = \log K.$$

Behandeln wir diese Gleichung genau nach dem Muster der Gleichung (230), so ergibt sich schließlich wie in (231):

$$\text{(240a)} \qquad T - T_0 = \left(\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0 m_0} - \frac{n_1' + n_2' + \dots}{n_0' m_0'} \right) \cdot \frac{R T_0^2 m_0}{r}.$$

Hier ist r die Wärmetönung bei der Verdampfung eines Moleküls des Lösungsmittels, also $\frac{r}{m_0}$ die Wärmetönung bei der Verdampfung der Masseneinheit des Lösungsmittels.

Wir bemerken zunächst wiederum, daß das Lösungsmittel immer nur mit der Masse, nicht aber mit der Molekülzahl bzw. dem Molekulargewicht in die Formel eingeht, während dagegen bei den gelösten Stoffen der Molekularzustand charakteristisch ist für ihren Einfluß auf die Verdampfung. Im übrigen enthält die Formel eine Verallgemeinerung des obigen (§ 269) van't Hoffschen Gesetzes der Siedepunktserhöhung, indem hier statt der Zahl der in der Flüssigkeit gelösten Moleküle $n_1 + n_2 + \dots$ die Differenz der in der Masseneinheit der Flüssigkeit gelösten und der in der Masseneinheit des Dampfes gelösten Moleküle auftritt. Je nachdem also die Masseneinheit der Flüssigkeit oder die Masseneinheit des Dampfes im ganzen mehr gelöste Moleküle enthält, resultiert für die Lösung eine Siedepunktserhöhung oder eine Siedepunktserniedrigung; im Grenzfall, wenn beide Größen gleich sind, also das Gemisch konstant siedet, wird die Siedepunktsänderung gleich Null, wie das schon früher (§ 219) von einem allgemeineren Standpunkte aus gefolgert wurde. Entsprechende Sätze gelten natürlich für die Dampfdruckänderung.

Ganz analoge Beziehungen ergeben sich offenbar in der nämlichen Weise auch für andere Aggregatzustände; so lautet z. B. das Gefrierpunktsgesetz in der allgemeineren Fassung: Wenn aus einer verdünnten Lösung nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der gelöste Stoff ausfriert, in der Weise, daß die festen Stoffe zusammen ebenfalls eine verdünnte Lösung bilden, wie z. B.

beim Erstarren mancher Legierungen, so ist die Gefrierpunktserniedrigung nicht proportional der Konzentration des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit, sondern proportional der Differenz der Konzentrationen des gelösten Stoffes in der flüssigen und in der festen Phase, sie wechselt also auch zugleich mit dieser Differenz ihr Vorzeichen. Den Grenzfall bilden die eutektischen Mischungen, die beim Gefrieren ihre Zusammensetzung nicht ändern. Bei diesen ändert sich der Gefrierpunkt gar nicht mit der Konzentration (vgl. oben § 219b).

Während so die Verteilung jeder einzelnen Molekülart auf beide Phasen geregelt ist, stellt sich das Gleichgewicht der verschiedenen Molekülarten innerhalb einer jeden einzelnen Phase ganz nach den oben § 262f. entwickelten Gesetzmäßigkeiten her. Wir treffen also hier wieder auf die nämlichen Gesetze der Dissoziation, Assoziation usw.

§ 275. Drei unabhängige Bestandteile in einer Phase. Wenn eine verdünnte Lösung außer dem Lösungsmittel zwei verschiedene gelöste Stoffe enthält, so werden sich die letzteren, falls sie keine neuen Molekülarten miteinander bilden, durchaus nicht gegenseitig beeinflussen; denn dann ist keine Umwandlung zwischen ihnen möglich und daher auch keine besondere Gleichgewichtsbedingung zu erfüllen. Mischt man also etwa eine verdünnte wäßrige Lösung eines Elektrolyten mit der verdünnten Lösung eines andern Elektrolyten, der mit dem ersten keinerlei chemische Reaktionen eingeht, so wird sich jede Lösung so verhalten, als wenn sie mit dem entsprechenden Quantum reinen Wassers verdünnt würde; so wird auch ihr Dissoziationsgrad in einer der Verdünnung entsprechenden Weise zunehmen.

Anders ist es, wenn die beiden Elektrolyte ein Ion gemeinschaftlich haben, wie z. B. Essigsäure und essigsaures Natron. In diesem Falle hat man vor der Vermischung die beiden Systeme:

$$n_0\ \mathrm{H_2O},\quad n_1\ \mathrm{H_4C_2O_2},\quad n_2\ \overset{+}{\mathrm{H}},\quad n_3\ \mathrm{H_3\overset{-}{C}_2O_2}$$

und

$$n_0'\ \mathrm{H_2O},\quad n_1'\ \mathrm{NaH_3C_2O_2},\quad n_2'\ \overset{+}{\mathrm{Na}},\quad n_3'\ \mathrm{H_3\overset{-}{C}_2O_2},$$

wobei, ganz wie in (222), für die erste Lösung die Gleichung gilt

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K \quad \text{oder} \quad \frac{n_2^2}{n_1 n_0} = K \tag{241}$$

und ebenso für die zweite Lösung

$$\frac{c_2'^2}{c_1'} = K' \quad \text{oder} \quad \frac{n_2'^2}{n_1' n_0'} = K'. \tag{242}$$

Nach der Vermischung aber hat man das System:

$$\overline{n}_0 \ \mathrm{H_2O}, \quad \overline{n}_1 \ \mathrm{H_4C_2O_2}, \quad \overline{n}_2 \ \mathrm{NaH_3C_2O_2}, \quad \overline{n}_3 \ \overset{+}{\mathrm{H}}, \quad \overline{n}_4 \ \overset{+}{\mathrm{Na}}, \quad \overline{n}_5 \ \mathrm{H_3\overset{-}{C}_2O_2},$$

wobei notwendig:

$$(243) \qquad \left\{ \begin{aligned} \overline{n}_0 &= n_0 + n_0' && \text{(Anzahl der H}_2\text{O-Moleküle)} \\ \overline{n}_2 + \overline{n}_4 &= n_1' + n_2' && \text{(Anzahl der Na-Atome)} \\ \overline{n}_1 + \overline{n}_3 &= n_1 + n_2 && \text{(Anzahl der H-Atome)} \\ \overline{n}_3 + \overline{n}_4 &= \overline{n}_5 && \text{(Anzahl der freien Ionen).} \end{aligned} \right.$$

In dem letzten System ist die Gesamtzahl aller Moleküle:

$$\overline{n} = \overline{n}_0 + \overline{n}_1 + \overline{n}_2 + \overline{n}_3 + \overline{n}_4 + \overline{n}_5 \qquad \text{(nahe gleich } \overline{n}_0\text{).}$$

Die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten sind:

$$\overline{c}_0 = \frac{\overline{n}_0}{\overline{n}}, \quad \overline{c}_1 = \frac{\overline{n}_n}{\overline{n}}, \quad \overline{c}_2 = \frac{\overline{n}_2}{\overline{n}}, \quad \overline{c}_3 = \frac{\overline{n}_3}{\overline{n}}, \quad \overline{c}_4 = \frac{\overline{n}_4}{\overline{n}}, \quad \overline{c}_5 = \frac{\overline{n}_5}{\overline{n}}.$$

In dem System sind zwei verschiedene Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 : \nu_5 = \delta\overline{n}_0 : \delta\overline{n}_1 : \delta\overline{n}_2 : \delta\overline{n}_3 : \delta\overline{n}_4 : \delta\overline{n}_5$$

möglich, nämlich erstens die Dissoziation eines Moleküls Essigsäure:

$$\nu_0 = 0, \qquad \nu_1 = -1, \qquad \nu_2 = 0, \qquad \nu_3 = 1, \qquad \nu_4 = 0, \qquad \nu_5 = 1,$$

woraus nach (218) als Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$-\log \overline{c}_1 + \log \overline{c}_3 + \log \overline{c}_5 = \log K,$$

oder:

$$\frac{\overline{c}_3 \overline{c}_5}{\overline{c}_1} = K,$$

oder:

$$(244) \qquad \frac{\overline{n}_3 \cdot \overline{n}_5}{\overline{n}_1 \cdot \overline{n}_0} = \frac{\overline{n}_3 \overline{n}_5}{\overline{n}_1 (n_0 + n_0')} = K,$$

zweitens die Dissoziation eines Moleküls Natriumacetat:

$$\nu_0 = 0, \qquad \nu_1 = 0, \qquad \nu_2 = -1, \qquad \nu_3 = 0, \qquad \nu_4 = 1, \qquad \nu_5 = 1$$

woraus als Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$-\log \overline{c}_2 + \log \overline{c}_4 + \log \overline{c}_5 = \log K',$$

oder:

$$\frac{\overline{c}_4 \overline{c}_5}{\overline{c}_2} = K',$$

oder:

$$\frac{\overline{n}_4 \cdot \overline{n}_5}{\overline{n}_2 \cdot \overline{n}_0} = \frac{\overline{n}_4 \overline{n}_5}{\overline{n}_2 (n_0 + n'_0)} = K'. \tag{245}$$

Die Größen K und K' sind hier die nämlichen wie oben in (241) und (242), da sie außer von T und p nur von der Art der betreffenden Umwandlung, nicht aber von den Konzentrationen und von anderen daneben möglichen Umwandlungen abhängen. Aus den beiden Gleichgewichtsbedingungen (244) und (245) zusammen mit den vier Gleichungen (243) folgen eindeutig die Werte der sechs Molekülzahlen $\overline{n}_0$, $\overline{n}_1, \ldots \overline{n}_5$, wenn die beiden ursprünglich vorhandenen Lösungen, also auch die Molekülzahlen n_0, $n_1, \ldots$ und n'_0, $n'_1, \ldots$ gegeben sind.

§ 276. Die Bedingung, daß die beiden ursprünglichen Lösungen von Essigsäure und von essigsaurem Natron „isohydrisch“ sind, d. h. bei ihrer Vermischung keinerlei Änderung ihres Dissoziationsgrades erleiden, wird offenbar ausgedrückt durch die beiden Gleichungen:

$$\overline{n}_1 = n_1, \qquad \overline{n}_2 = n'_1,$$

welche aussprechen, daß die Anzahl der undissoziierten Moleküle Essigsäure und Natriumacetat in den ursprünglichen Lösungen gleich der in der Mischung ist. Daraus folgt nach (243) sogleich weiter:

$$\overline{n}_3 = n_2, \qquad \overline{n}_4 = n'_2, \qquad \overline{n}_5 = n_2 + n'_2.$$

Diese Werte in die Gleichungen (244) und (245) eingesetzt und mit (241) und (242) verbunden ergeben:

$$\frac{n_2(n_2 + n'_2)}{n_1(n_0 + n'_0)} = K = \frac{n_2^2}{n_1 n_0}$$

$$\frac{n'_2(n_2 + n'_2))}{n'_1(n_0 + n'_0)} = K' = \frac{n'^2_2}{n'_1 n'_0},$$

woraus als einzige Bedingung der Isohydrie folgt:

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{n_2'}{n_0'} \quad \text{oder} \quad c_2 = c_2' (= c_3 = c_3'),$$

d. h. die beiden Lösungen sind isohydrisch, wenn in ihnen die Konzentration des gemeinsamen Ions $H_3\bar{C}_2O_2$ die nämliche ist. Dieser Satz wurde zuerst von Arrhenius ausgesprochen und an zahlreichen Messungen verifiziert.

In allen Fällen, wo die genannte Bedingung der Isohydrie nicht realisiert ist, müssen bei der Vermischung der Lösungen chemische Umwandlungen: Dissoziation und Assoziation, vor sich gehen. Von der Richtung und der Größe dieser Umwandlungen gewinnt man eine Vorstellung, wenn man sich die beiden gelösten Stoffe (Essigsäure und Natriumacetat) getrennt, und die gesamte Menge des Lösungsmittels (Wasser) so auf dieselben verteilt denkt, daß die Lösungen isohydrisch werden. Befinden sich z. B. beide Lösungen ursprünglich in normaler Verdünnung (1 g-Molekül in 1 Liter Lösung), so werden sie nicht isohydrisch sein, weil Natriumacetat in normaler Verdünnung bedeutend stärker dissoziiert ist, also eine größere Konzentration der $H_3\bar{C}_2O_2$-Ionen besitzt als Essigsäure. Um nun das gesamte Lösungswasser so auf die beiden Elektrolyte zu verteilen, daß die Konzentration des gemeinsamen Ions $H_3\bar{C}_2O_2$ in beiden Lösungen dieselbe wird, muß man dem schwächer dissoziierten Elektrolyt (Essigsäure) Lösungswasser entziehen und dies dem stärker dissoziierten Natriumacetat hinzufügen. Denn infolge der abnehmenden Verdünnung geht zwar die Dissoziation der Essigsäure zurück, die Konzentration der freien Ionen in der Säure wächst aber dennoch, wie man leicht aus § 262 findet, weil die Ionen auf eine kleinere Wassermenge zusammengedrängt werden. Umgekehrt nimmt die Dissoziation des Natriumacetats mit dem Wasserzusatz zu, die Konzentration der freien Ionen des Salzes nimmt aber ab, weil die Ionen sich durch eine größere Wassermenge verbreiten. So kann man es erreichen, daß die Konzentration des gemeinsamen Ions $H_3\bar{C}_2O_2$ in beiden Lösungen gleich wird, und dann sind die Lösungen isohydrisch, d. h. sie befinden sich in demjenigen Dissoziationszustand, der bei einer Vermischung der Lösungen nicht mehr geändert wird. Dies ist also zugleich auch der Zustand, den die beiden gemischten Normallösungen schließlich im Gleichgewicht annehmen; es folgt daraus der Satz, daß bei der Vermischung zweier gleich verdünnter Lösungen binärer Elektrolyte die Dissoziation des schwächer dissoziierten Elektrolyten (Essigsäure) noch weiter zurückgeht, während die des stärker dissoziierten (Natriumacetat) noch weiter zunimmt.

§ 277. Drei unabhängige Bestandteile in zwei Phasen. Wir behandeln zunächst ein Beispiel des einfachen Falls, daß die zweite Phase nur einen einzigen Bestandteil in merklicher Menge enthält. Ein solches Beispiel bietet die teilweise Auflösung eines schwer löslichen Salzes (Silberbromat) in einer Flüssigkeit (Wasser) bei Zusatz einer geringen Menge eines dritten Bestandteils (Silbernitrat) zur Lösung.

Das aus zwei Phasen bestehende System wird nach (216) dargestellt durch:

$$n_0\mathrm{H_2O},\quad n_1\mathrm{AgBrO_3},\quad n_2\mathrm{AgNO_3},\quad n_3\overset{+}{\mathrm{Ag}},\quad n_4\overset{-}{\mathrm{Br}}\mathrm{O_3},\quad n_5\overset{-}{\mathrm{N}}\mathrm{O_3},\,|\,n_0'\mathrm{AgBrO_3}.$$

Die Konzentrationen sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n},\quad c_1 = \frac{n_1}{n},\quad c_2 = \frac{n_2}{n},\quad \ldots\ldots,\quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1,$$

wobei $n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5$ (nahezu gleich n_0).

Von den möglichen Umwandlungen:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 : \nu_5 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_4 : \delta n_5 : \delta n_0'$$

ist in Betracht zu ziehen zunächst der Austritt eines Moleküls $\mathrm{AgBrO_3}$ aus der Lösung, also:

$$\nu_0 = 0,\quad \nu_1 = -1,\quad \nu_2 = 0,\quad \ldots\ldots\quad \nu_0' = 1,$$

woraus nach (218) die Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$-\log c_1 + \log c_0' = \log K$$

oder:

$$c_1 = \frac{1}{K}, \tag{246}$$

d. h. die Konzentration der undissoziierten Moleküle Silberbromat in der gesättigten Lösung hängt ausschließlich von Temperatur und Druck ab, wird also durch das Nitrat überhaupt nicht beeinflußt.

Ferner ist zu berücksichtigen die Dissoziation eines Moleküls $\mathrm{AgBrO_3}$ in die beiden Ionen:

$$\nu_0 = 0,\quad \nu_1 = -1,\quad \nu_2 = 0,\quad \nu_3 = 1,\quad \nu_4 = 1,\quad \nu_5 = 0,\quad \nu_0' = 0,$$

was nach (218) ergibt:

$$-\log c_1 + \log c_3 + \log c_4 = \log K',$$
$$\frac{c_3 c_4}{c_1} = K',$$

oder nach (246)

$$c_3 c_4 = \frac{K'}{K}, \tag{247}$$

d. h. das Produkt der Konzentrationen der Ionen $\overset{+}{\mathrm{Ag}}$ und $\overset{-}{\mathrm{BrO}}_3$ hängt nur von Temperatur und Druck ab. Jeder Umstand also, der eine Änderung in der Konzentration c_3 der $\overset{+}{\mathrm{Ag}}$-Ionen herbeiführt, beeinflußt in umgekehrtem Verhältnis die Konzentration c_4 der $\overset{-}{\mathrm{BrO}}_3$-Ionen. Da nun durch den Zusatz von Silbernitrat die Zahl der $\overset{+}{\mathrm{Ag}}$-Ionen in der Lösung jedenfalls vergrößert wird, so wirkt eben dadurch dieser Zusatz verkleinernd auf die Zahl der $\overset{-}{\mathrm{BrO}}_3$-Ionen und somit auch verkleinernd auf die Löslichkeit des bromsauren Salzes, welche offenbar durch die Summe $c_1 + c_4$ gemessen wird.

Endlich ist noch zu betrachten die Dissoziation eines Moleküls $\mathrm{AgNO_3}$ in die beiden Ionen:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 0, \quad \nu_5 = 1, \quad \nu_0' = 0,$$

welche für das Gleichgewicht nach (218) die Beziehung erfordert:

$$\frac{c_3 c_5}{c_2} = K''. \tag{248}$$

Zu den drei Gleichungen (246), (247) und (248) kommt als vierte noch die Bedingung:

$$c_3 = c_4 + c_5$$

und als fünfte der Wert von $c_2 + c_5$, welcher durch die Menge des zugesetzten Nitrats gegeben ist, so daß hieraus die fünf Unbekannten c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 im Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt werden.

Die Theorie derartiger Löslichkeitsbeeinflussungen ist zuerst von Nernst entwickelt und von ihm, und später namentlich auch von Noyes durch Messungen bestätigt worden.

§ 278. Der allgemeinere Fall, daß jede der beiden Phasen alle drei Bestandteile enthält, wird u. a. verwirklicht bei der Verteilung eines löslichen

Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, die sich selber in geringem Grade gegenseitig lösen (z. B. Wasser und Äther). Der Gleichgewichtszustand des Systems wird vollständig bestimmt durch eine Kombination derjenigen Bedingungen, welche für den Übertritt eines Moleküls aus der einen Phase in die andere, und derjenigen, welche für die chemische Umwandlung der Moleküle innerhalb einer und derselben Phase gelten. Die ersteren lassen sich zusammenfassen in den Verteilungssatz von Nernst (§ 274), wonach für jede in beiden Phasen mit dem nämlichen Molekulargewicht vorkommende Molekülgattung ein konstantes, von der Anwesenheit anderer gelöster Moleküle unabhängiges Teilungsverhältnis existiert, die letzteren in die Sätze, welche für drei unabhängige Bestandteile in einer einzigen Phase gelten (§ 275), und zu denen auch die Arrheniussche Theorie isohydrischer Lösungen gehört.

§ 279. In ganz derselben Weise ist der Fall zu behandeln, daß vier oder mehr unabhängige Bestandteile zu einer oder mehreren Phasen zusammentreten. Immer läßt sich der Zustand des Systems durch das Symbol (216) ausdrücken, und immer läßt sich jede mögliche Umwandlung des Systems auf die Form (217) bringen, der dann die Gleichgewichtsbedingung (218) entspricht. Alle Gleichgewichtsbedingungen zusammen mit den festen Bedingungen ergeben dann die nach der Phasenregel vorauszusehende Anzahl Gleichungen, um den Gleichgewichtszustand des Systems zu bestimmen.

Wenn es sich um eine Lösung von mehreren gegenseitig umwandelbaren Stoffen, etwa elektrolytisch dissoziierbaren Salzen oder Säuren mit gemeinsamen Ionen handelt, so hat es im allgemeinen keinen Sinn mehr, von einem bestimmten „Dissoziationsgrad“ dieser Substanzen zu reden, da die Ionen ganz willkürlich zu dissoziierten Molekülen kombiniert werden können. Z. B. in der Lösung:

$$n_0 \mathrm{H_2O},\ n_1 \mathrm{NaCl},\ n_2 \mathrm{KCl},\ n_3 \mathrm{NaNO_3},\ n_4 \mathrm{KNO_3},\ n_5 \overset{+}{\mathrm{Na}},\ n_6 \overset{+}{\mathrm{K}},\ n_7 \overset{-}{\mathrm{Cl}},\ n_8 \overset{-}{\mathrm{NO}}_3$$

läßt sich gar nicht entscheiden, welche der $\overset{+}{\mathrm{Na}}$-Ionen dem NaCl und welche dem $NaNO_3$ zuzurechnen sind. Hier bleibt zur Charakterisierung des Zustandes nichts übrig, als zu den wirklich in der Lösung enthaltenen Molekülzahlen bez. den betreffenden Konzentrationen zurückzugehen und sich lediglich auf die Angabe dieser zu beschränken.

Das genannte System wird von Wasser und von vier Salzen gebildet, es enthält aber trotzdem außer dem Lösungsmittel nur drei unabhängige Bestandteile, weil durch die Menge des Na, des K und des Cl die des NO_3 von vornherein bereits mitbestimmt ist (§ 198). Demgemäß sind auch die Konzentrationen aller einzelnen Molekülarten nach § 204 ($\alpha = 4$, $\beta = 1$) bei

gegebenem Druck und Temperatur durch drei derselben vollkommen bestimmt. Dies gilt natürlich unabhängig davon, ob, wie es höchstwahrscheinlich zutrifft, bei der Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen für die betrachtete Lösung noch andere Molekülarten und andere chemische Umwandlungen als die hier vorgesehenen berücksichtigt werden müssen.

§ 280. Wenn in dem System (216) von beliebig vielen unabhängigen Bestandteilen in beliebig vielen Phasen die Gleichgewichtsbedingung (218) nicht erfüllt ist, wenn also für irgend eine virtuelle isotherm-isobare Änderung:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots \gtrless \log K,$$

so ist die Richtung der in der Natur tatsächlich eintretenden Veränderung durch die Bedingung $d\Phi > 0$ (§ 147) bestimmt. Bezeichnen wir also jetzt mit ν_0, ν_1, ν_2,... einfache ganze Zahlen, welche nicht nur proportional, sondern auch von gleichem Vorzeichen sind wie die bei der wirklichen Umwandlung eintretenden Änderungen der Molekülzahlen, so ergibt sich aus (215) für die Richtung der in der Natur eintretenden isotherm-isobaren Veränderung ganz allgemein, sei es daß es sich um eine chemische Umwandlung innerhalb einer einzelnen Phase oder um den Übergang von Molekülen zwischen verschiedenen Phasen handelt:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots < \log K, \tag{249}$$

wobei K wieder durch (218) definiert ist.

Es liegt nahe, die Differenz der Ausdrücke rechts und links in Zusammenhang zu bringen mit dem zeitlichen Verlauf der Veränderung, und in der Tat läßt sich hieraus ein allgemeiner Satz für die Geschwindigkeit irreversibler isotherm-isobarer Prozesse ableiten, indem nämlich die Geschwindigkeit der Reaktion proportional jener Differenz gesetzt wird. Indessen soll dieser Gedanke hier nicht weiter verfolgt werden, da der in der betreffenden Gleichung auftretende Proportionalitätsfaktor ohne Hinzunahme spezieller atomistischer Vorstellungen gar nicht näher zu bestimmen ist.

Sechstes Kapitel. Absoluter Wert der Entropie. Theorem von Nernst.

§ 281. Wir sind bei früheren Gelegenheiten zu wiederholten Malen auf die Bemerkung geführt worden, daß das gesamte thermodynamische Verhalten einer Substanz bestimmt ist durch eine einzige charakteristische Funktion, deren Kenntnis ein für allemal genügt, um alle Bedingungen

chemisch-physikalischer Gleichgewichtszustände, an denen die Substanz beteiligt ist, eindeutig abzuleiten. Je nach der Wahl der unabhängigen Variablen ist aber die Form der charakteristischen Funktion verschieden: Für die Energie U und das Volumen V als unabhängige Variable ist die Entropie S die charakteristische Funktion, für die Temperatur T und das Volumen V als unabhängige Variable ist es die freie Energie F, für die Temperatur T und den Druck p als unabhängige Variable ist es die Funktion Φ (vgl. § 152a).

In jedem Falle läßt sich der Ausdruck der charakteristischen Funktion finden durch Integration über gewisse Größen, deren Werte durch geeignete Messungen bestimmt werden können. Dabei bleibt aber in dem Ausdruck der Entropie S eine additive Konstante a, in dem der freien Energie F eine Funktion von der Form $aT + b$ (§ 146), in dem der Größe Φ eine Funktion von der Form $a + \frac{b}{T}$ willkürlich wählbar (vgl. § 152b, § 239). Daß diese additiven Zusatzglieder absolut genommen gar keine physikalische Bedeutung haben, hängt damit zusammen, daß bei den Vorgängen in der Natur immer nur Differenzen der Energie, der Entropie, der freien Energie usw. in verschiedenen Zuständen einer Substanz eine Rolle spielen, bei deren Bildung jene Zusatzglieder sich gegenseitig kompensieren.

Ist aber einmal das Zusatzglied für irgend einen bestimmten Zustand einer Substanz fixiert worden, so behält es selbstverständlich seinen Wert für alle andern Zustände der Substanz unverändert bei, und zwar nicht nur für denselben Aggregatzustand und dieselbe chemische Modifikation, sondern auch für andere Aggregatzustände und andere Modifikationen, in welche die Substanz übergeführt werden kann.

Will man nun, nachdem die Größe der charakteristischen Funktion einer Substanz für eine bestimmte Modifikation nach Willkür festgesetzt worden ist, dieselbe für eine andere Modifikation finden, so muß man nach einem reversiblen physikalischen Übergang zwischen den beiden Modifikationen suchen, der einer Messung zugänglich ist, damit man die zur Berechnung der charakteristischen Funktion notwendige Integration auf irgend einem Wege durch das Übergangsgebiet hindurch ausführen kann. Derartige Übergänge sind aber in vielen Fällen gar nicht realisierbar, da sie häufig durch Gebiete labiler Zustände hindurchführen, und man ist daher in der Regel gar nicht imstande, von den thermodynamischen Eigenschaften der einen Modifikation direkt auf die der andern Schlüsse zu ziehen.

§ 282. In diese Lücke der Theorie greift nun ein Theorem ein, welches W. Nernst im Jahre 1906 aufgestellt hat[1] und welches durch die

[1] Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math. phys. Kl. 1906. Heft I. Sitz.-Ber.

seitherigen Erfahrungen gut bestätigt worden ist. Sein Inhalt läßt sich dahin formulieren, daß bei unbegrenzt abnehmender Temperatur die Entropie eines jeden chemisch homogenen (§ 67) Körpers von endlicher Dichte sich unbegrenzt einem bestimmten, vom Druck, vom Aggregatzustand und von der speziellen chemischen Modifikation unabhängigen Wert nähert.[1]

Die interessante Frage, welche Bedeutung dieser Satz für die molekular-kinetische Auffassung der Entropie besitzt, kann hier nicht erörtert werden, da wir es hier nur mit der allgemeinen Thermodynamik zu tun haben.[2] Aber die wichtigen Folgerungen, welche er für die Gesetze physikalisch-chemischer Gleichgewichtszustände enthält, müssen hier Besprechung finden.

Zunächst ist leicht einzusehen, daß man, da der Wert der Entropie eine willkürliche additive Konstante enthält, jenen für $\lim T = 0$ eintretenden Wert unbeschadet der Allgemeinheit gleich Null setzen kann, so daß das Nernstsche Wärmetheorem nun lautet: Bei unbegrenzt abnehmender Temperatur nähert sich die Entropie eines jeden chemisch homogenen Körpers von endlicher Dichte unbegrenzt dem Werte Null. Damit ist über die additive Konstante a der Entropie aller chemisch homogener Substanzen in allen Zuständen eindeutig verfügt, und man kann von nun an in diesem Sinne von einem absoluten Wert der Entropie sprechen.

Dagegen bleibt nach § 281 in dem Werte der Energie U und in dem der freien Energie F eines Körpers noch eine additive Konstante b, und in dem Werte der Funktion Φ noch ein additives Glied von der Form $\frac{b}{T}$ unbestimmt und willkürlich wählbar.

§ 283. Für die späteren Anwendungen des Nernstschen Wärmetheorems werden wir uns über die Wahl der unabhängigen Variabeln für den Zustand einer Substanz entscheiden müssen, und wollen hierfür wiederum, wie in unserer früheren Darstellung, die Temperatur T und den Druck p nehmen, weil diese Größen erstens am bequemsten meßbar sind und zweitens den

---

d. preuß. Akad. d. Wiss. v. 20. Dezbr. 1906.

[1] Diese Fassung des Theorems ist inhaltlich etwas weitergehend als die von Nernst a.a.O. selber gegebene, nach welcher für $\lim T = 0$ die Differenz der Entropien eines solchen Körpers in zwei verschiedenen Modifikationen gleich Null ist. Letzterer Satz läßt nämlich noch die Möglichkeit offen, daß die Entropie selber für $\lim T = 0$ negativ unendlich wird. Praktisch wichtig wird dieser Unterschied u. a. bei der Frage nach dem Wert der spezifischen Wärme beim Nullpunkt der absoluten Temperatur. (§ 284.) Allgemeineres bei P. Gruner, Verh. d. Deutschen Physik. Gesellschaft **14**, S. 655, S. 727, 1912.

[2] Über die Beziehungen des Nernstschen Wärmetheorems zur Quantentheorie vgl. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., § 185 (Leipzig, J. A. Barth).

Vorzug besitzen, daß sie in einem aus mehreren Phasen gebildeten System in allen Phasen die nämlichen Werte haben.

Mit den unabhängigen Variabeln T und p ist notwendig verbunden die Wahl der Funktion Φ als charakteristische Funktion, und wir haben zur Bestimmung von Φ die allgemeine Gleichung (150) des § 210:

$$\Phi = S - \frac{W}{T} \tag{250}$$

wobei nach (150b)

$$S = \int^{T} \frac{C_p \, dT}{T} \tag{251}$$

und

$$W = U + pV. \tag{252}$$

Ist Φ als Funktion von T und p bekannt, so folgen daraus nach § 152a eindeutig die Werte der Wärmefunktion W, des Volumens V und der Entropie S als Funktionen von T und p:

$$W = T^2 \frac{\partial \Phi}{\partial T} \tag{253}$$

$$V = -T \frac{\partial \Phi}{\partial p} \tag{254}$$

$$S = \Phi + T \frac{\partial \Phi}{\partial T}. \tag{255}$$

Um nun in diese ganz allgemein gültigen Gleichungen das Nernstsche Wärmetheorem einzuführen, denken wir uns speziell das betrachtete System bestehend aus einem chemisch homogenen festen oder flüssigen Körper. Auf ideale Gase ist nämlich das Theorem nicht unmittelbar anwendbar, weil ideale Gase beim absoluten Nullpunkt der Temperatur keine endliche Dichte besitzen. Dann ist nach dem genannten Theorem (§ 282) für $T = 0$ $S = 0$. Folglich nach Gleichung (251):

$$\int^{0} \frac{C_p \, dT}{T} = 0.$$

Da nun sowohl C_p als auch T wesentlich positiv sind, so ist diese Gleichung nur dann, aber auch dann immer erfüllt, wenn die untere Grenze des

Integrals Null ist. Da aber die untere Grenze nicht von T abhängt, so gilt für jede beliebige Temperatur T:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT. \tag{256}$$

Diese Gleichung ist der mathematische Ausdruck für das NERNSTsche Wärmetheorem in seiner weitergehenden Fassung (vgl. § 284). Aus ihr folgt nach (250):

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT - \frac{W}{T} \tag{257}$$

oder auch, mit Substitution des Wertes von W, nach (150a):

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT - \frac{1}{T}\int^T C_p\, dT. \tag{258}$$

Hierdurch ist die charakteristische Funktion Φ für jeden chemisch homogenen festen oder flüssigen Körper bestimmt, bzw. auf Messungen der Wärmekapazität C_p zurückgeführt, bis auf ein additives Glied von der Form $\frac{b}{T}$, welches von der unteren Grenze des zweiten Integrals herrührt. Die von T unabhängige Größe b kann noch vom Druck p und von der chemischen Zusammensetzung des Körpers abhängen. In ihr bleibt eine additive Konstante ganz willkürlich (vgl. § 282 am Schluß).

§ 284. Aus den letzten Gleichungen lassen sich wichtige Schlüsse bezüglich des thermodynamischen Verhaltens fester und flüssiger Substanzen bei tieferen Temperaturen ziehen. Zunächst ist aus der Gleichung (256) die merkwürdige Folgerung zu entnehmen, daß die Wärmekapazität C_p eines jeden chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers bei unbegrenzt abnehmender Temperatur sich unbegrenzt dem Werte Null nähert; denn sonst könnte die Entropie S für endliche Temperaturen keinen endlichen Wert besitzen.[1] So auffallend dieses Resultat auf den ersten Augenblick erscheint, so wird es doch durch die bisherigen Messungen durchaus bestätigt.

Auch in bezug auf das Volumen V eines Körpers ergibt das NERNSTsche Wärmetheorem einen interessanten Schluß. Denn nach der Gleichung (84b)

[1] Nach der von NERNST selber gegebenen Fassung (§ 282) tritt an die Stelle der

ist mit Benutzung von (256):

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial p} = -\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial C_p}{\partial p}\,dT.$$

Benutzt man hier die Gleichung (85), so folgt:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \int_0^T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\,dT = \frac{\partial V}{\partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_0,$$

und daraus: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_0 = 0$, d. h. der Ausdehnungskoeffizient jedes chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers nähert sich bei abnehmender Temperatur unbegrenzt dem Werte Null. Auch diese Schlußfolgerung ist mit den vorliegenden Erfahrungen gut im Einklang, da die Ausdehnungskoeffizienten der meisten Körper mit abnehmender Temperatur eine deutliche Abnahme zeigen.

§ 285. Nach einer von P. Debye[1] aus der Quantenhypothese abgeleiteten Formel ist bei tiefen Temperaturen die freie Energie eines festen Körpers:

$$F = U_0 - AT^4, \tag{258a}$$

wo U_0, die Nullpunktsenergie, und der positive Proportionalitätsfaktor A nur vom Volumen V abhängen. Daraus ergibt sich für den Druck p und

---

Gleichung (256) die folgende:

$$S' - S = \int_0^T \frac{C'_p - C_p}{T}\,dT,$$

wobei $S' - S$ die Differenz der Entropien eines festen oder flüssigen Körpers in zwei verschiedenen Modifikationen bezeichnet. Dann kann man für $T = 0$ nur schließen, daß $C'_p = C_p$, aber nicht, daß $C'_p = C_p = 0$. Würden C_p und C'_p für $T = 0$ endlich bleiben, so wäre die Entropie S für $T = 0$ nicht gleich Null, sondern negativ unendlich. Es ist daher von Wichtigkeit zu bemerken, daß, wenn die Folgerung $C_p = 0$ durch die Erfahrung nicht bestätigt werden sollte, die Nernstsche Fassung des Theorems deshalb doch aufrecht erhalten werden könnte.

[1] P. Debye, Wolfskehl-Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, Göttingen 1914, p. 19 (Leipzig, Teubner).

für die Wärmekapazität C_v bei konstantem Volumen nach (79a):

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial U_0}{\partial V} + T^4 \frac{\partial A}{\partial V} \tag{258b}$$

$$C_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = 12AT^3, \tag{258c}$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Messungen.

Die Kompressibilität κ (§ 14) nimmt bei der absoluten Temperatur Null den Wert an:

$$\kappa_0 = -\frac{1}{V_0 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_0}.$$

Daher berechnet sich der thermische Ausdehnungskoeffizient bei tiefen Temperaturen nach der Beziehung (6) zu:

$$\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V_0} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = 4T^3 \frac{\partial A}{\partial V} \cdot \kappa_0 = \frac{C_v}{3A} \frac{\partial A}{\partial V} \cdot \kappa_0.$$

Der Ausdehnungskoeffizient steht also zur spezifischen Wärme in einem von der Temperatur unabhängigen Verhältnis, — ein Satz, der von E. Grüneisen empirisch abgeleitet wurde.

§ 286. Betrachten wir jetzt zwei sich berührende Phasen der nämlichen chemisch homogenen festen oder flüssigen Substanz (z. B. Schmelzpunkt, Umwandlungspunkt allotroper Modifikationen). Dann ist, wenn n und n' die Molekülzahlen der beiden Körper bedeuten:

$$\Phi = n\varphi, \qquad \Phi' = n'\varphi',$$

wobei φ und φ' sich auf je ein Molekül m und m' beziehen und nur von T, p und der Natur der betreffenden Phase abhängen. Ganz ebenso wollen wir die auf ein Molekül m bezogenen Werte der Entropie S, der Energie U, der Wärmefunktion W, des Volumens V durch entsprechende kleine Buchstaben s, u, w, v bezeichnen, ungestrichen oder gestrichen, je nachdem sie der ersten oder der zweiten Phase angehören. Dagegen soll die Molekularwärme, um Verwechslungen mit der spezifischen Wärme c_p zu vermeiden, stets mit C_p bezeichnet werden.

Dann ist die Bedingung des Gleichgewichts der beiden Phasen nach § 261, Gleichung (221a):

$$\frac{\varphi'}{m'} - \frac{\varphi}{m} = 0,$$

oder, mit Substitution von (257):

$$\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{C'_p}{m'} - \frac{C_p}{m}\right) dT - \frac{1}{T}\left(\frac{w'}{m'} - \frac{w}{m}\right) = 0.$$

Hierin bedeutet:

$$\frac{C'_p}{m'} - \frac{C_p}{m} = \Delta c_p \tag{259}$$

die Differenz der spezifischen Wärmen, und

$$\frac{w'}{m'} - \frac{w}{m} = r \tag{260}$$

die beim isotherm-isobaren Übergang der Masseneinheit aus der ungestrichenen in die gestrichene Phase von außen zuzuführende Wärme; also kürzer geschrieben:

$$\int_0^T \frac{\Delta c_p}{T}\, dT - \frac{r}{T} = 0 \tag{261}$$

oder auch, da nach (150a) und (260)

$$\Delta c_p = \frac{\partial r}{\partial T} \tag{261a}$$

$$\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r}{\partial T}\, dT - \frac{r}{T} = 0. \tag{262}$$

Diese Gleichung kann zur Berechnung des Schmelzpunkts oder der Umwandlungstemperatur der Substanz dienen, wenn die Übergangswärme r als Funktion der Temperatur durch Wärmemessungen gefunden ist.

So ist z. B. für die Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel nach Messungen von Broensted angenähert:

$$r = 1,57 + 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ cal.}$$

Diese Formel, die allerdings bei tiefen Temperaturen ungenau werden muß, da sie nach (261a) zu einem Widerspruch mit dem Debyeschen Gesetz (258c)

der spezifischen Wärme führt, ergibt für die Umwandlungstemperatur T nach der letzten Gleichung:

$$2,3 \cdot 10^{-5} \cdot T - \frac{1,57}{T} - 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot T = 0$$

oder:

$$T = 369,5,$$

während die Messung $368,4$ ergab.

Für den Schmelzpunkt des Eises ist ferner:

$$r = 80, \qquad T = 273.$$

Folglich nach Gleichung (261):

$$\int\limits_0^{273} \frac{\Delta c_p}{T}\, dT = \frac{80}{273} = 0,293.$$

Nun ist für $T = 273$ die Differenz der spezifischen Wärmen von Wasser und Eis: $\Delta c_p = 1,00 - 0,51 = 0,49$.

Also nähert sich diese Differenz bei abnehmender Temperatur dem Werte Null keinesfalls geradlinig, sondern mit sinkender Temperatur immer schneller, ganz im Sinne des Debyeschen Gesetzes.

§ 287. Während für feste und flüssige chemisch homogene Körper die Entropie nach dem Nernstschen Wärmetheorem sich mit abnehmender Temperatur bei jedem beliebigen Druck unbegrenzt dem Werte Null nähert, hat für ideale Gase die Frage nach der Entropie für tiefe Temperaturen T nur dann einen Sinn, wenn der Druck p kleiner ist als der Sättigungsdruck p_s des Gases bei der Temperatur T; denn für höhere Drucke ist der Gaszustand gar nicht mehr stabil, also auch nicht ideal. Daher nehmen wir $p < p_s$. Nun ist nach Gleichung (195) für ein ideales Gas:

$$S = n(C_p \log T - R \log p + k). \tag{263}$$

Folglich haben wir:

$$S > n(C_p \log T - R \log p_s + k) \tag{263a}$$

Wegen des Wertes von p_s vgl. § 288 am Schluß.

In Verbindung mit der durch (192) ausgedrückten Energie:

$$U = n(C_v T + b) \tag{264}$$

und dem Volumen:

$$V = n\frac{RT}{p} \tag{265}$$

eines idealen Gases ergeben sich die Ausdrücke für die Wärmefunktion:

$$W = U + pV = n(C_pT + b) \tag{266}$$

und für die charakteristische Funktion:

$$\Phi = S - \frac{W}{T} = n\left(C_p \log T - R\log p + a - \frac{b}{T}\right) = n\varphi \tag{267}$$

eines chemisch homogenen idealen Gases.

Diese schon früher abgeleiteten Formeln gewinnen hier neues Interesse durch die Bedeutung der Konstanten a. Denn nach den Erörterungen des § 282 ist diese Konstante, welche Nernst als die „chemische Konstante" des betreffenden Gases bezeichnet, und welche für alle physikalischen und chemischen Reaktionen des Gases Bedeutung besitzt, ihrem absoluten Betrage nach vollkommen bestimmt und meßbar. Um sie zu finden, muß man das Gas auf irgend einem reversiblen der Messung zugänglichen Wege in den flüssigen oder festen Zustand überführen. Das geschieht am bequemsten durch direkte Kondensation. Daher bietet die Aufsuchung der Gesetze des gesättigten Dampfes das direkteste Mittel zur Bestimmung der chemischen Konstanten a.

§ 288. Für das Gleichgewicht einer chemisch homogenen Flüssigkeit in Berührung mit ihrem chemisch homogenen Dampf gilt nach § 261, Gleichung (221a) die Beziehung:

$$\frac{\varphi'}{m'} = \frac{\varphi}{m}.$$

Ersetzen wir φ, welches sich auf ein flüssiges Molekül m bezieht, durch Gleichung (257), dagegen φ', welches sich auf ein dampfförmiges Molekül m' bezieht, durch Gleichung (267), indem wir den Dampf als ideales Gas voraussetzen, so ergibt sich:

$$C_p' \log T - R\log p + a - \frac{b}{T} = \frac{m'}{m}\left(\int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT - \frac{w}{T}\right).$$

Diese Formel enthält die Abhängigkeit des Druckes des gesättigten Dampfes von der Temperatur. Die Konstante b, zusammen mit der in w enthaltenen

additiven Konstanten, läßt sich auf die Verdampfungswärme zurückführen. Es ist nämlich für ein dampfförmiges Molekül nach (266) die Wärmefunktion:

$$w' = C_p' T + b,$$

also die Verdampfungswärme, bezogen auf die Masse eines Dampfmoleküls m':

$$r = w' - \frac{m'}{m} w = C_p' T + b - \frac{m'}{m} w. \tag{268}$$

Dies in die letzte Gleichung substituiert ergibt:

$$C_p' \log T + C_p' - R \log p + a = \frac{r}{T} + \frac{m'}{m} \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT. \tag{269}$$

Beim Nullpunkt der absoluten Temperatur ist die Verdampfungswärme r_0 nach (268):

$$r_0 = b - \frac{m'}{m} w_0$$

also

$$r - r_0 = C_p' T - \frac{m'}{m}(w - w_0), \quad \text{und nach (150a):}$$

$$r - r_0 = C_p' T - \frac{m'}{m} \int_0^T C_p\, dT.$$

Dies ergibt für den Druck p_s des gesättigten Dampfes, durch Elimination von r aus (269):

$$\log p_s = \frac{C_p'}{R} \log T - \frac{r_0}{RT} + \frac{a}{R} + \frac{m'}{mR} \left(\frac{1}{T} \int_0^T C_p\, dT - \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT \right). \tag{270}$$

Für hinreichend tiefe Temperaturen kann man in dieser Gleichung die Integrale vernachlässigen. Dann erhält man für den Druck des gesättigten Dampfes[1]:

$$\log p_s = \frac{C_p'}{R} \log T - \frac{r_0}{RT} + \frac{a}{R}. \tag{271}$$

[1] Vgl. W. Nernst, Verb. d. Deutschen Phys. Ges. **11**, p. 313, 1909; **12**, p. 565, 1910. F. Pollitzer: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart, F. Enke, 1912.

Somit läßt sich durch Dampfdruckmessungen, besonders bei tieferen Temperaturen, die chemische Konstante a jedes chemisch homogenen Dampfes finden. Der Faktor $\frac{C'_p}{R}$ im ersten Glied ist für einatomige Gase nahezu $= \frac{5}{2}$ da hierfür $\frac{C'_p}{C'_v} = \frac{5}{3}$ und stets $C'_p - C'_v = R$.

Eine direkte Berechnung der chemischen Konstanten aus dem Molekulargewicht des Dampfes, ohne jede besondere Messung, gestatten die Methoden der Quantentheorie, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden kann.

Eine Vergleichung von (271) mit (263a) zeigt, daß die Entropie eines idealen Gases beim absoluten Nullpunkt der Temperatur den Wert $+\infty$ annimmt.

§ 289. Die Gesetze gesättigter Dämpfe lassen sich auch noch auf andere Weise ableiten. Wir sahen nämlich früher bei den Anwendungen des zweiten Hauptsatzes (§ 172), daß der Druck des gesättigten Dampfes vollkommen bestimmt ist durch die allgemeine, für den flüssigen und gasförmigen Zustand gültige Zustandsgleichung $p = f(T, v)$ der homogenen Substanz. Bedeuten nämlich v_1 und v_2 die spezifischen Volumina im dampfförmigen und flüssigen Zustand, p_1 und p_2 die entsprechenden Drucke, so ist der Druck des gesättigten Dampfes als Funktion der Temperatur allein nach (102) bestimmt durch die beiden Gleichungen:

$$p_1 = p_2 \quad \text{und} \quad \int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p_1(v_1 - v_2).$$

Die Integration ist bei konstanter Temperatur auszuführen.

Daraus folgt sogleich, daß die chemische Konstante a auch berechnet werden kann, wenn die allgemeine Zustandsgleichung der Substanz bekannt ist, und daß daher die chemische Konstante in der allgemeinen Zustandsgleichung vorkommen muß. — Bisher sind schon eine Anzahl von Formen für die Zustandsgleichung vorgeschlagen worden: außer der van der Waalsschen (12) und der Clausiusschen (12a) noch eine Reihe anderer, welche in gewissen beschränkten Gebieten ihren Zweck mit sehr guter Annäherung erfüllen; aber keine derselben ist, soweit ich sehe, umfassend genug, um auch für den flüssigen Zustand bis herab zu den tiefsten Temperaturen brauchbar zu sein, und daher liefert auch keine für den Druck des gesättigten Dampfes eine Formel, die für tiefe Temperaturen in die Gleichung (271) übergeht.

Die van der Waalssche Gleichung (12) z. B. ergibt, wie sich durch einfache Rechnungen zeigen läßt, als Druck des gesättigten Dampfes für

tiefe Temperaturen die Beziehung:

$$\log p_s = -\log\frac{\beta^2}{\alpha} - \frac{\alpha}{\beta RT}. \tag{272}$$

Hier fehlt also das Glied mit $\log T$. Dies rührt im Grunde daher, daß nach der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung bei unbegrenzt abnehmender Temperatur die spezifische Wärme im dampfförmigen Zustand demselben Wert zustrebt wie im flüssigen Zustand, was mit dem NERNSTschen Theorem unvereinbar ist. Eine andere Forderung des Theorems, welche keine der bisher vorgeschlagenen Zustandsgleichungen erfüllt, ist die, daß der Ausdehnungskoeffizient der flüssigen Substanz für $T = 0$ verschwindet (§ 285). Ehe man daran denken kann, die chemische Konstante aus der Zustandsgleichung zu berechnen, muß für letztere zuerst eine Form gefunden sein, welche für $T = 0$ und endliche positive Drucke mit dem NERNSTschen Theorem vereinbar ist.

§ 290. Für eine Mischung idealer Gase mit den Molekülzahlen n_1, n_2, $n_3, \ldots$ gelten die in den §§ 233–239 abgeleiteten Werte der Entropie nach (197):

$$S = \sum n_1 (C_{p1}\log T - R\log(c_1 p) + k_1), \tag{273}$$

der Wärmefunktion nach (193) und (191):

$$W = U + pV = \sum n_1 (C_{p1} T + b_1), \tag{274}$$

und der charakteristischen Funktion nach (199) und (199a):

$$\Phi = \sum n_1 \left(C_{p1}\log T - R\log(c_1 p) + a_1 - \frac{b_1}{T} \right), \tag{275}$$

wobei c_1, c_2, $c_3, \ldots$ die molekularen Konzentrationen:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \ldots$$

bedeuten.

Die chemischen Konstanten a_1, a_2, $a_3, \ldots$ haben für jede Molekülgattung besondere Werte und lassen sich daher aus dem Verhalten der einzelnen chemisch homogenen Komponenten der Mischung, z. B. durch Dampfdruckmessungen, ableiten. Wenn dies geschehen ist, kann man für jede beliebige zwischen den verschiedenen Molekülarten der Mischung stattfindende chemische Reaktion:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots$$

die für das thermodynamische Gleichgewicht charakteristische Konstante der Gleichung (201b):

$$\frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \dots}{R} = \log A$$

unmittelbar angeben, und dadurch sind die Konstanten der Gleichgewichtsbedingung (203a):

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = A e^{-\frac{B}{T}} T^C p^{-\nu} = K \tag{276}$$

sämtlich auf unabhängige Messungen zurückgeführt. Denn B berechnet sich nach (205) aus der Wärmetönung der Reaktion, und C nach (203) aus den spezifischen Wärmen der einzelnen Molekülgattungen, während ν nach (201a) die durch die Reaktion bedingte Zunahme der Molekülzahl bedeutet.

Aber nicht allein für Reaktionen innerhalb der gasförmigen Phase, sondern für jede beliebige Reaktion, an der die Gasmischung beteiligt ist, die also auch mit der Ausfällung fester oder flüssiger Stoffe verbunden sein kann, behalten die Konstanten a_1, $a_2, \dots$ ihre Bedeutung, da der Ausdruck (275) der charakteristischen Funktion Φ der Gasmischung ganz allgemein die Gesetze des thermodynamischen Gleichgewichts regelt. Man hat nur den Wert von Φ in die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (145) einzusetzen, wobei man sich für die gasförmige Phase der Gleichung (275), für chemisch homogene feste und flüssige Phasen der Gleichung (257) oder (258) bedienen kann.

§ 291. Betrachten wir nun das Verhalten fester oder flüssiger Lösungen. Das Symbol einer solchen Lösung sei nach (216) ausgedrückt durch:

$$n_1 m_1, \quad n_2 m_2, \quad n_3 m_3, \dots$$

Die Lösung braucht nicht verdünnt zu sein, deshalb ist hier auch, im Gegensatz zu unserer früheren Bezeichnung, der Index 0 fortgelassen.

Um einen Ausdruck für die charakteristische Funktion Φ der Lösung zu finden, fragen wir zunächst wieder nach der Entropie S derselben. Während für einen chemisch homogenen Körper nach dem NERNSTschen Wärmetheorem (§ 282) für $T = 0$ $S = 0$ wird, trifft dies für eine Lösung sicher nicht zu; denn schon in dem speziellen Fall einer verdünnten Lösung, für den sich die Entropie direkt angeben läßt, nimmt S, wie ein Blick auf den Ausdruck (213) lehrt, mit abnehmender Temperatur keineswegs unbegrenzt ab, da dieser Ausdruck additive Glieder enthält, die gar nicht von der Temperatur abhängen. Es liegt aber nahe, anzunehmen, daß die von der

Temperatur T abhängigen Glieder von S für $T = 0$ ebenso verschwinden, wie es die Entropie einer chemisch homogenen Substanz tut, und daß also für $T = 0$:

$$S = -R \sum n_1 \log c_1 .$$

Für Lösungen von beliebiger Verdünnung wird dann aber dasselbe gelten, da der Ausdruck $-R \sum n_1 \log c_1$ nicht etwa nur für kleine, sondern für beliebige Werte der Konzentrationen c_1, $c_2, \ldots$ unabhängig vom Aggregatzustand, für feste, flüssige und gasförmige Körper, als additives Glied im Werte der Entropie auftritt. Denn für ideale gasförmige Körper ist dies direkt erwiesen, durch Gleichung (197), und feste und flüssige Körper lassen sich nach § 254 immer durch geeignete Temperatur- und Druckänderung, bei konstant gehaltenen Molekülzahlen n, stetig in den gasförmigen Zustand übergeführt denken.

Wir wollen daher das oben nur für chemisch homogene Körper in der Gleichung (256) ausgesprochene Nernstsche Theorem jetzt dahin erweitern, daß für jede beliebige feste und flüssige Lösung mit den Molekülzahlen $n_1, n_2, n_3, \ldots$ die Entropie beträgt:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT - R \sum n_1 \log c_1, \tag{277}$$

wobei die Integration nach T bei konstantem Druck p und konstanten Molekülzahlen n zu erfolgen hat. Damit ist auch die charakteristische Funktion Φ der Lösung:

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT - R \sum n_1 \log c_1 - \frac{W}{T} \tag{278}$$

und die übrigen thermodynamischen Eigenschaften der Lösung nach § 283 eindeutig bestimmt. Für einen chemisch homogenen Körper gehen natürlich diese Gleichungen in die früher erhaltenen über, da dann $c_1 = 1$, $c_2 = 0$, $c_3 = 0, \ldots$

In dem speziellen Fall einer verdünnten Lösung gelten selbstverständlich alle im 5. Kapitel abgeleiteten Beziehungen, zu welchen jetzt noch die aus der Gleichung (277) fließende Folgerung kommt, daß die in dem Ausdruck (213) der Entropie einer verdünnten Lösung auftretenden Glieder $s_1, s_2, s_3, \ldots$ alle für $T = 0$ verschwinden.

§ 292. Aus der Gleichung (277) folgt unmittelbar, genau so wie in § 284 und § 285 für einen chemisch homogenen Körper aus der Gleichung (256),

daß sowohl die Wärmekapazität als auch der Ausdehnungskoeffizient eines jeden festen und flüssigen Körpers bei unbegrenzt abnehmender Temperatur sich unbegrenzt dem Werte Null nähert.

§ 293. Für ein aus beliebig vielen festen oder flüssigen Phasen bestehendes System, das nach folgendem Symbol dargestellt wird:

$$n_1 m_1,\ \ n_2 m_2, \ldots \mid n_1' m_1',\ \ n_2' m_2', \ldots \mid n_1'' m_1'',\ \ n_2'' m_2'', \ldots \mid \ldots,$$

in welchem eine isotherm-isobare Umwandlung von der Art:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_1' : \delta n_2' : \ldots : \delta n_1'' : \delta n_2'' : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu_1' : \nu_2' : \ldots : \nu_1'' : \nu_2'' : \ldots$$

möglich ist, gilt ganz allgemein nach (79) die Gleichgewichtsbedingung $\sum \delta\Phi = 0$. Also:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\nu_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\nu_2 + \ldots = 0, \tag{279}$$

wobei die Summierung $\sum$ über alle Phasen zu erstrecken ist. Setzt man hierin den Wert von Φ aus (278), so ersieht man, daß das Gleichgewicht wesentlich bedingt ist durch die Werte der Größen $\frac{\partial C_p}{\partial n_1}, \frac{\partial C_p}{\partial n_2}, \ldots$ und $\frac{\partial W}{\partial n_1}, \frac{\partial W}{\partial n_2}, \ldots$ d. h. durch die Abhängigkeit der Wärmefunktion W und der Wärmekapazität C_p einer jeden Phase von den Molekülzahlen. C_p ist natürlich durch W mitbestimmt, da allgemein nach (150a)

$$C_p = \frac{\partial W}{\partial T}.$$

Daher erscheint die Bestimmung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts vollständig zurückgeführt auf Messungen von Wärmekapazitäten und Wärmetönungen. Allerdings ist das vorliegende Zahlenmaterial zurzeit noch nicht umfangreich genug, um diese weitgehenden Schlüsse der Theorie jetzt schon allseitig zu prüfen.

Wir wollen im folgenden zur Abkürzung die Bezeichnungen:

$$\frac{\partial W}{\partial n_1} = w_1, \qquad \frac{\partial W}{\partial n_2} = w_2, \ldots \tag{280}$$

und daher nach (150a) auch:

$$\frac{\partial C_p}{\partial n_1} = \frac{\partial w_1}{\partial T}, \qquad \frac{\partial C_p}{\partial n_2} = \frac{\partial w_2}{\partial T}, \ldots \tag{281}$$

benutzen. Dann schreibt sich die Gleichgewichtsbedingung (279) für das ganze System, mit Rücksicht auf (278):

$$\sum \nu_1 \left(\int_0^T \frac{\partial w_1}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{w_1}{T} - R \log c_1 \right)$$

$$+\nu_2 \left(\int_0^T \frac{\partial w_2}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{w_2}{T} - R \log c_2 \right) + \ldots = 0.$$

Nun ist:

$$\sum \nu_1 w_1 + \nu_2 w_2 + \ldots = r$$

die Wärmemenge, welche bei der durch die ν ausgedrückten isotherm-isobaren Umwandlung von außen zuzuführen ist; folglich lautet die Gleichgewichtsbedingung einfacher:

$$\int_0^T \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{r}{T} - R \left(\sum \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots \right) = 0$$

oder:

$$\sum \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \frac{1}{R} \left(\int_0^T \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{r}{T} \right) = \log K. \tag{282}$$

Ein Vergleich mit (218) zeigt in der Form vollständige Übereinstimmung mit der Gleichgewichtsbedingung eines Systems verdünnter Lösungen. Ein wesentlicher Unterschied ist aber erstens der, daß hier die Gleichgewichtsgröße $\log K$ durch die Wärmetönung r vollkommen bestimmt erscheint, ohne eine unbekannt bleibende additive Konstante[1], und zweitens, daß hier die Größe K, ebenso wie r, außer von T und p auch von den (endlichen) Konzentrationen $c_1, c_2, \ldots$ abhängt, was dort nicht der Fall war. Dieser Umstand bedingt es, daß man hier die Gleichgewichtskonzentrationen nicht unmittelbar als Funktionen von T und p ausdrücken kann, wie das bei verdünnten Lösungen gelungen war.

Damit die Größe K endlich ist, muß offenbar $\frac{\partial r}{\partial T}$ für $T = 0$ verschwinden, woraus folgt, daß *jede Wärmetönung einer Reaktion zwischen festen und flüssigen Körpern beim Nullpunkt der absoluten Temperatur den Temperaturkoeffizienten Null besitzt.*

[1] Die Integration nach T ist natürlich bei konstantem Druck p und konstanten Konzentrationen zu vollziehen.

Dieser Satz bildet eine wichtige Vorbedingung, die jede empirische Formel für die Wärmetönung erfüllen muß, wenn man aus ihr den Wert der Gleichgewichtsgröße K berechnen will.

Statt der Gleichung (282) wird man häufig mit Vorteil die folgende, ihr genau äquivalente Beziehung benutzen können:

$$(283) \qquad \sum \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \frac{1}{R}\left(\int_0^T \frac{r - r_0}{T^2} dT - \frac{r_0}{T}\right) = \log K.$$

wo r_0 die Reaktionswärme bei $T = 0$ bedeutet.

Für $T = 0$ wird offenbar $\log K$ unendlich, was mit dem schon in § 259a für verdünnte Lösungen gezogenen Schluß übereinstimmt, daß beim Nullpunkt der absoluten Temperatur alle mit endlicher Wärmetönung verbundenen Reaktionen bis zur vollständigen Beendigung verlaufen.

§ 294. Für die Abhängigkeit der Größe K von T und p gelten auch hier wieder die Beziehungen (219) und (220):

$$(284) \qquad \frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{r}{RT^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{v}{RT}.$$

Man findet dieselben direkt durch Differentiation der Gleichung (282) nach T und nach p, wenn man noch bedenkt, daß für die bei der Reaktion eintretende Volumenänderung v des Systems nach der allgemeinen Formel (79g):

$$(285) \qquad \frac{\partial r}{\partial p} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right) = v - T\frac{\partial v}{\partial T}.$$

Doch geht die Gleichung (282) insofern über den Inhalt der Gleichungen (284) hinaus, als sie auch den absoluten Wert der Gleichgewichtskonstante K liefert, während diese noch eine Integrationskonstante unbestimmt lassen. Wenn z. B. $r = 0$ (thermoneutrale Reaktion), so folgt aus (284) nur, daß K unabhängig ist von der Temperatur, ihre Größe bleibt unbestimmt. Dagegen ist nach (282) $\log K = 0$. Daher befindet sich eine gegenseitige Lösung der beiden enantiomorphen Formen einer optisch aktiven Verbindung nur dann im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sie ein racemisches, optisch inaktives Gemisch bildet, — eine Folgerung, die dem Nernstschen Theorem eigentümlich ist, während man ohne dasselbe nur schließen kann, daß die Zusammensetzung der Mischung sich mit der Temperatur nicht ändert.

§ 295. Berechnung des Dissoziationsgrades eines Elektrolyten aus der Dissoziationswärme. Nehmen wir einen gelösten

Elektrolyten, z. B. Essigsäure in Wasser, so ist das Symbol des Systems, ähnlich wie in § 262:

$$n_1 H_2O, \quad n_2 H_4C_2O_2, \quad n_3 \overset{+}{H}, \quad n_4 H_3\overset{-}{C}_2O_2.$$

Die Gesamtzahl der Moleküle sei:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4.$$

Dann sind die Konzentrationen:

$$c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}, \qquad c_3 = \frac{n_3}{n}, \qquad c_4 = \frac{n_4}{n}.$$

Für die Dissoziation eines Moleküls $H_4C_2O_2$ ist:

$$\nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 1.$$

Also ist nach (283) im Gleichgewichtszustand, da $c_3 = c_4$,

$$R \log \frac{c_3^2}{c_2} = R \log K = \int_0^T \frac{r - r_0}{T^2}\, dT - \frac{r_0}{T},$$

woraus man c_2 und c_3 einzeln berechnen kann, da die Summe $c_2 + c_3$ durch die Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen, undissoziierten und dissoziierten, Säuremoleküle gegeben ist. Allerdings ist die Gleichgewichtsformel nur dann allgemein brauchbar, wenn die Abhängigkeit der Dissoziationswärme r sowohl von der Temperatur als auch von den Konzentrationen bekannt ist. Bei sehr verdünnten Lösungen genügt die Abhängigkeit von der Temperatur, weil man dann r als nahezu unabhängig von der Konzentration betrachten kann.

§ 296. Berechnung der Löslichkeit aus der Lösungswärme. Nehmen wir das Gleichgewicht irgend einer Salzlösung mit einem festen Bodenkörper (Eis, Salz), so ist das Symbol des Systems:

$$n_1\, m_1, \;\; n_2\, m_2 \mid n_1'\, m_1'.$$

Hierbei bezieht sich die Ziffer 1 auf den in beiden Phasen vorhandenen Stoff, die Ziffer 2 auf den nur in der Lösung vorhandenen Stoff. Die Konzentrationen in den beiden Phasen sind:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad c_1' = \frac{n_1'}{n_1'} = 1.$$

Von einem bestimmten „Lösungsmittel“ (§ 249) kann man natürlich hier nicht reden, da die beiden Stoffe in der Lösung in beliebigem Mengenverhältnis vertreten sind.

Für die Ausfällung eines flüssigen Moleküls m_1 gelten die Werte:

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_1' = \frac{m_1}{m_1'}.$$

Folglich ist nach (283) die Gleichgewichtsbedingung:

$$-R \log c_1 = \int_0^T \frac{r - r_0}{T^2}\, dT - \frac{r_0}{T}.$$

Hierbei ist $-r$ die bei der Ausfällung des flüssigen Moleküls frei werdende Wärmemenge.

Diese Gleichung ergibt, wenn r als Funktion der Temperatur und der Konzentration bekannt ist, den Wert der Konzentration c_1 und damit das Verhältnis $n_1 : n_2$, sie gestattet also einen Schluß auf den Molekularzustand der beiden Stoffe in der Lösung.

§ 297. Wenn in dem betrachteten System außer beliebig vielen festen und flüssigen auch noch eine gasförmige Phase vorhanden ist und wenn wir, wie früher, diese Phase als im idealen Gaszustand befindlich annehmen, so verallgemeinert sich, wie man leicht aus der Gleichung (79) mit Benutzung von (275) ableiten kann, die Gleichgewichtsbedingung (283) zu:

$$(286)\qquad \left\{ \begin{aligned} &\sum \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots = \\ &\frac{1}{R}\int_0^T \frac{r'}{T^2}\, dT - \frac{r_0}{RT} + C \log T - \nu \log p + \log A = \log K. \end{aligned} \right.$$

Hierbei ist zur Abkürzung gesetzt:

$$(287)\qquad r' = r - r_0 - RCT,$$

und die Konstanten A, C und ν beziehen sich, wie in (276), auf die gasförmige Phase allein.

Diese eine Gleichung (286) enthält alle in den letzten drei Kapiteln aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen (Aggregatzustandsänderungen, Löslichkeit, Dissoziation, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Isohydrie usw.) als *spezielle Fälle*. Daher sei die Bedeutung der darin gebrauchten Bezeichnungen hier zum Schluß noch einmal zusammengestellt.

Links ist die Summation $\sum$ über alle Phasen des Systems zu erstrecken. Dabei bedeuten $c_1, c_2, c_3, \ldots$ die molekularen Konzentrationen der einzelnen Molekülgattungen mit den Molekülzahlen $n_1, n_2, n_3, \ldots$ in jeder Phase:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \ldots$$

$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \ldots$ sind die gleichzeitigen Änderungen der Molekülzahlen $n_1, n_2, n_3, \ldots$ bei irgend einer ins Auge gefaßten isotherm-isobaren Umwandlung des Systems, sei es, daß dieselbe innerhalb einer einzigen Phase stattfindet, oder daß sie auch mit dem Übergang von Molekülen aus einer in eine andere Phase verbunden ist.

Rechts bedeutet R die absolute Gaskonstante, r' den Ausdruck (287), r die mit der isotherm-isobaren Umwandlung verbundene gesamte Reaktionswärme, positiv, wenn die Wärme von außen zugeführt wird, r_0 den Wert von r für $T = 0$. Die Konstanten A, C und ν beziehen sich allein auf die gasförmige Phase, falls eine solche vorhanden ist. Es ist nämlich ν nach (201a) die durch die Umwandlung bewirkte Änderung der Gesamtzahl der gasförmigen Moleküle, während A sich aus den einzelnen gasförmigen Molekülgattungen nach (201b), und C aus den spezifischen Wärmen nach (203) zusammensetzt. Die Integration nach T ist bei konstantem p und konstanten Konzentrationen zu vollziehen.

Damit das Temperaturintegral trotz der unteren Grenze 0 einen endlichen Wert hat, muß offenbar sowohl r' als auch $\frac{\partial r'}{\partial T}$ für $T = 0$ verschwinden. Das erstere sieht man unmittelbar aus (287), das letztere erkennt man, wenn man bedenkt, daß $\frac{\partial r}{\partial T}$ nach § 105 allgemein gleich ist der Differenz der Wärmekapazitäten des Systems nach und vor der Umwandlung, und daß diese Differenz für die festen und flüssigen Phasen bei $T = 0$ verschwindet, für die gasförmige Phase aber nach (203) gleich RC ist.

Manchmal wird es vorteilhaft sein, das Temperaturintegral in folgender Form zu schreiben:

$$\int_0^T \frac{r'}{T^2}\,dT = -\frac{r'}{T} + \int_0^T \frac{\partial r'}{\partial T}\frac{dT}{T}$$

$$= -\frac{r - r_0 - RCT}{T} + \int_0^T \left(\frac{\partial r}{\partial T} - RC\right)\frac{dT}{T};$$

denn $\frac{\partial r}{\partial T}$ läßt sich nach dem soeben Ausgeführten durch Messungen von Wärmekapazitäten bestimmen.

Für ein kondensiertes System sind ν, C und $\log A$ gleich Null, für eine einzige gasförmige Phase ist nach (205) $r' = 0$, für chemisch homogene Körper verschwinden die Glieder mit den Konzentrationen $c_1, c_2, \ldots$, so daß für jeden dieser speziellen Fälle jedesmal die früher erhaltenen einfachen Gleichungen resultieren.

Volunteers and financial support to provide volunteers with the assistance they need, are critical to reaching Project Gutenberg-tm's goals and ensuring that the Project Gutenberg-tm collection will remain freely available for generations to come. In 2001, the Project Gutenberg Literary Archive Foundation was created to provide a secure and permanent future for Project Gutenberg-tm and future generations. To learn more about the Project Gutenberg Literary Archive Foundation and how your efforts and donations can help, see Sections 3 and 4 and the Foundation web page at http://www.pglaf.org.

Section 3. Information about the Project Gutenberg Literary Archive Foundation

The Project Gutenberg Literary Archive Foundation is a non profit 501(c)(3) educational corporation organized under the laws of the state of Mississippi and granted tax exempt status by the Internal Revenue Service. The Foundation's EIN or federal tax identification number is 64-6221541. Its 501(c)(3) letter is posted at http://pglaf.org/fundraising. Contributions to the Project Gutenberg Literary Archive Foundation are tax deductible to the full extent permitted by U.S. federal laws and your state's laws.

The Foundation's principal office is located at 4557 Melan Dr. S. Fairbanks, AK, 99712., but its volunteers and employees are scattered throughout numerous locations. Its business office is located at 809 North 1500 West, Salt Lake City, UT 84116, (801) 596-1887, email business@pglaf.org. Email contact links and up to date contact information can be found at the Foundation's web site and official page at http://pglaf.org

For additional contact information:
Dr. Gregory B. Newby
Chief Executive and Director
gbnewby@pglaf.org

Section 4. Information about Donations to the Project Gutenberg Literary Archive Foundation

Project Gutenberg-tm depends upon and cannot survive without wide spread public support and donations to carry out its mission of increasing the number of public domain and licensed works that can be freely distributed in machine readable form accessible by the widest array of equipment including outdated equipment. Many small donations ($1 to $5,000) are particularly important to maintaining tax exempt status with the IRS.

The Foundation is committed to complying with the laws regulating charities and charitable donations in all 50 states of the United States. Compliance requirements are not uniform and it takes a considerable effort, much paperwork and many fees to meet and keep up with these requirements. We do not solicit donations in locations